Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique.

Amélie Juhin

▶ **To cite this version:**

Amélie Juhin. Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00340612

HAL Id: tel-00340612

https://theses.hal.science/tel-00340612

Submitted on 21 Nov 2008

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.

UPMC PARIS UNIVERSITAS

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité :

Physique et chimie des matériaux

Présentée par :

Amélie Juhin

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique.

Soutenue publiquement le 24 octobre 2008 devant le jury composé de :

M.	Georges Calas	Directeur de thèse
MM.	Frank de Groot	Rapporteur
	Yves Joly	Rapporteur
Mme	Claudine Noguera	Examinatrice
MM.	Jacques Livage	Président du jury
	Alain Fontaine	Examinateur
	Charles Geiger	Examinateur

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés – UMR 7590

Crystals are like people : it is the defects in them that make them interesting.

Sir Charles Franck

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois années passionnantes de travail et de rencontres, et je souhaite remercier les personnes qui m'ont accompagnée tout au long de cette thèse.

J'ai effectué cette recherche à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés et je remercie Bernard Capelle, son directeur, pour son accueil bienveillant, ses conseils et son écoute, ainsi que pour m'avoir permis de présenter mes travaux à de nombreuses conférences.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Georges Calas, pour m'avoir permis de prendre goût à la recherche à travers ce sujet très riche, et ceci à l'interface de plusieurs disciplines, entre théorie et expérience. Je lui sais gré d'avoir guidé mes premiers pas dans la rédaction d'articles. Je le remercie aussi de m'avoir laissé prendre des initiatives et pour la confiance qu'il m'a témoignée pendant ces trois ans.

Je remercie les membres de mon jury de thèse, qui ont accepté de m'aider à franchir cette étape importante qu'est la soutenance. En premier lieu, je remercie Frank de Groot et Yves Joly pour leur lecture attentive de mon manuscrit, leurs critiques pertinentes ainsi que leurs suggestions. Je remercie vivement Jacques Livage, Alain Fontaine, Charles Geiger et Claudine Noguera de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Merci en particulier à cette dernière pour ses remarques et ses conseils.

Ces trois années ont été très riches en collaborations, contacts scientifiques et humains. Je remercie Nicola Marzari pour m'avoir accueillie au MIT au sein de son groupe, et à Hoi-Land Sit pour m'avoir initiée à l'utilisation de la DFT+U. Je remercie Dan Frost du Bayerisches GeoInstitut pour son aide sur la synthèse de la knorringite, ainsi que Gudmundur Gudfinnsson pour sa disponibilité. J'adresse mes remerciements aux chercheurs de l'ESRF, Pieter Glatzel, Sigrid Eeckhout, Marcin Sikora et Janine Grattage (ID26), Jean-Louis Hazemann et Olivier Proux (FAME), pour m'avoir fait découvrir la magie du rayonnement synchrotron et pour leur aide précieuse durant les expériences. Merci par ailleurs à Pieter Glatzel pour son aide sur les calculs de RIXS, dont je vais continuer à explorer les secrets durant mon post-doc. Merci à Eric Elkaïm, responsable de la ligne CRISTAl à SOLEIL, pour nous avoir permis d'obtenir de si belles données sur la knorringite. Je remercie également Miguel Moreno (Université de Santander) et Manfred Wildner (Université de Vienne) pour les discussions intéressantes que nous avons eues.

Sans échantillons adéquats, cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je remercie Jean-Marie Malézieux (Université Bordeaux 3), Charles Geiger (Université de Kiel) et Ulf Halenius (Swedish Museum of Natural History) pour leurs échantillons synthétiques. Un grand merci à Jean-Claude Bouillard (IMPMC) et Amédée Djemai (Ecoles des Mines) pour avoir fait aboutir ma recherche d'ouvarovites, ainsi qu'à Grant Henderson (Université de Toronto) qui est allé dénicher un grossulaire chromifère au Royal Ontario Museum. Merci à Laurence Galoisy (IMPMC) de m'avoir accompagnée dans cette difficile quête d'échantillons, ainsi qu'à Alain Jeanne-Michaud (IMPMC) pour les superbes photographies qu'il a prises de ces cristaux. Merci enfin à Michèle Jacquet et

Mélanie Escudé (INSP) pour leur savoir-faire et leurs doigts de fée, sans lesquels les expériences de dépendance angulaire sur monocristal orienté n'auraient pas été possibles.

L'étude d'impuretés dans les cristaux est un sujet d'étude cher à l'IMPMC depuis de nombreuses années, et qui est transverse à différentes équipes (Verres et Minéraux, Théorie Quantique des Matériaux, Matériaux Magnétiques de Basse Dimensionnalité, Minéralogie Environnementale). Pouvoir dialoguer avec les chercheurs de ces équipes et bénéficier de leur expertise a été une grande chance pour moi. Ceci a sans aucun doute contribué au plaisir que j'ai eu à faire ma thèse et leur passion (communicative) a renforcé mon désir de continuer dans la recherche.

Un grand merci à Christian Brouder, qui m'a (re)donné le goût des mathématiques, de la théorie, des livres et des calculs faits avec un crayon et une feuille de papier.

Un grand merci aussi à Philippe Sainctavit(ov) pour sa capacité à éclaircir mes idées, sa rigueur scientifique et son exigence à mon égard (et pour ces bons moments au pays du foro).

Je remercie vivement Delphine Cabaret pour sa disponibilité, sa patience à répondre à mes questions et sa pédagogie. Je me rappellerai longtemps cette période trouble où les pré-seuils se sont montrés récalcitrants.

J'adresse mes sincères remerciements à Marie-Anne Arrio pour m'avoir guidée dans le fabuleux monde de Cowan et Butler, et pour sa gentillesse constante à mon égard.

Merci à Etienne Balan pour son aide sur les expériences de RIXS et ses conseils concernant l'enseignement (ainsi que pour avoir diversifié ma culture musicale lors des manips à l'ESRF).

Merci à Michele Lazzeri pour son aide polyvalente et sa disponibilité. Merci également à Francesco Mauri pour ses conseils ainsi que pour m'avoir offert la possibilité d'aller à Boston.

Je remercie par ailleurs Matteo Calandra et Ari Seitsonen pour leur aide précieuse sur les calculs de XANES et les problèmes de code.

Un grand merci à Guillaume Morin pour son aide sur la knorringite, ainsi qu'à Farid Juillot pour nos discussions sur l'EXAFS dans les grenats.

Mes remerciements vont également à Marc Blanchard, spécialiste *es* grenats, ainsi qu'Agnès Elmaleh pour ses explications sur la géologie. Merci aussi pour votre soutien.

Je remercie également Quentin Dermigny, Jean-Claude Chervin et Bernard Cany pour leur assistance technique.

Je ne saurais bien sûr oublier de remercier, déjà avec une certaine nostalgie, mes collègues thésards et post-docs de l'IMPMC, qui ont donné à ces trois années une dimension humaine particulière. Une pensée spéciale va à mon compagnon de chrome, Olivier, avec qui j'ai partagé mon bureau et de nombreuses discussions. Bonne chance pour l'écriture (la scientifique comme la littéraire). Amélie, la moitié de JAM n'BAM, je me rappellerai longtemps ces nuits de manip à l'ESRF (Arthur, the Saxons are coming !), ainsi que nos "virées" suédoises et grenobloises. Simon, je te remercie d'avoir essayé de penser à ma forme physique, même si tu n'as pas eu beaucoup de succès (mais travaille tes battements !). Merci à Chloé et Dik pour nos discussions entre quatre yeux. Merci également à Marie pour son soutien, ainsi qu'à Coralie pour son hospitalité à Bayreuth. Merci enfin à Boris, Yuheng, Jenifer, Paola, Niels, Olivier, Tobias et Mounir.

Mes remerciements vont aussi à mes proches, famille, belle-famille et amis (de Paris, de Rouen et d'ailleurs), qui m'ont constamment supportée dans tous les sens du terme. Je remercie en particulier mes parents et mes grands-mères pour leur soutien et tout ce qu'ils m'ont appris.

Enfin, et plus que tout, je voudrais te remercier, Fabien, pour l'amour et la confiance que tu m'as témoignés pendant tout ce temps, ainsi que pour ta patience. C'est un grand bonheur de partager ta vie.

Résumé

Cette thèse a pour but d'étudier l'environnement électronique et structural du chrome en substitution de l'aluminium dans des cristaux isolants cubiques, et de discuter son influence sur la variation du champ cristallin. Nous avons combiné des spectroscopies sélectives du chrome (EXAFS et XANES au seuil K), une approche *ab initio* (calculs de minimisation d'énergie et de spectres XANES) et une approche multiélectronique (simulation du dichroïsme linéaire naturel des rayons X). Des développements théoriques ont été effectués puis appliqués au cas de la section efficace d'absorption X, afin d'extraire les propriétés spectroscopiques d'un site individuel à partir de celles du cristal cubique.

L'environnement structural relaxé autour du Cr a été déterminé pour le spinelle $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} (rouge) et pour les grenats pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (rouge) et grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (vert). La sphère de coordination du Cr est voisine de celle observée dans le pôle pur chromifère correspondant ($MgCr_2O_4$, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, respectivement), du point de vue des distances interatomiques et de la symétrie locale. La variation de la distance moyenne Cr-O joue un rôle important dans celle du champ cristallin, mais ne permet pas d'expliquer à elle seule l'évolution du celui-ci au sein des solutions solides, entre les cristaux dilués et entre les cristaux concentrés. Nous montrons que la nature de la liaison Cr-O est un facteur important et que l'environnement à moyenne distance autour du chrome exerce une influence sur ses propriétés spectroscopiques. En particulier, les deuxièmes voisins ont un effet privilégié sur la distance Cr-O et la nature de cette liaison.

Mots clés

EXAFS, XANES, impureté, spinelle, grenat, champ cristallin

Abstract

The aim of the thesis is to study the electronic and structural environment of chromium substituting for aluminium in insulating cubic crystals, and to discuss its influence on the variation of the crystal field. We have combined spectroscopies, which are selective of chromium (EXAFS and XANES at the Cr K-edge), *ab initio* calculations (energy minimization and computation of XANES spectra) and multielectronic calculations (simulation of X-ray linear dichroism). Theoretical developments have been performed and applied to the case of the x-ray absorption cross-section, in order to extract the spectroscopic properties of a single substitutional site from those of the cubic crystal.

The relaxed structural environment around chromium has been determined in spinel $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} (red), pyrope garnet $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (red) and grossular garnet $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (green). The coordination sphere of Cr is similar to that observed in the corresponding end-member ($MgCr_2O_4$, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, respectively), concerning the interatomic distances and the local symetry. The variation of the mean Cr-O distance plays a significant role in that of the crystal field, but fails to explain by itself the crystal field differences along solid solutions, between dilute crystals or between concentrated crystals. We show that the nature of the Cr-O chemical bond is a relevant factor and that the medium range environment around chromium has an influence on its spectroscopic properties. In particular, the second neighbours have an influence on the Cr-O distance and on the nature of the chemical bond.

Key words

EXAFS, XANES, impurities, spinel, garnet, crystal field

Table des matières

Avertissement **13**

Introduction générale **15**

I Introduction et méthodes utilisées **21**

1 Le chrome dans les spinelles et les grenats : données spectroscopiques et structurales **23**

1.1 Aspects structuraux de l'incorporation du Cr dans les cristaux 24

1.1.1 Distances interatomiques autour d'une impureté en substitution dans un cristal 24

1.1.2 Exemple de la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 24

1.1.3 Comparaison entre le rubis Al_2O_3:Cr^{3+} et l'émeraude $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+} 25

1.2 Aspects électroniques de l'incorporation du Cr dans les cristaux : absorption optique 26

1.2.1 Couleur des minéraux étudiés 26

1.2.2 Théorie du champ cristallin 30

1.3 Lien entre absorption optique et structure locale du Cr 33

1.3.1 Le modèle de charges ponctuelles 33

1.3.2 Limites du modèle de charges ponctuelles : cas des minéraux chromifères 33

1.3.3 Au-delà du modèle de charges ponctuelles 34

1.4 Structure cristallographique des systèmes étudiés : le spinelle et le grenat 36

1.4.1 La structure spinelle AB_2O_4 36

1.4.2 La structure grenat $X_3Y_2Z_3O_{12}$ 38

1.5 Conclusion : intérêt des systèmes étudiés 41

2 Méthodes expérimentales **43**

2.1 Spectroscopie d'absorption X (XAS) 43

2.1.1 Principe 43

2.1.2 Mise en œuvre expérimentale 45

2.1.3 Formalisme EXAFS 45

2.1.4 Analyse des données XAS 46

2.2 Spectroscopie d'émission des rayons X (XES) 47

2.2.1 Principe 47

2.2.2 Intérêt de l'émission Kβ 48

2.2.3 Mise en œuvre expérimentale 48

2.3 Synthèse à haute pression et haute température en presse multi-enclumes 49

2.3.1 Objectifs 49

2.3.2 Description de l'appareillage . . . 49
2.3.3 Protocole expérimental . . . 50
2.4 Diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld . . . 52
2.4.1 Diffraction sur poudre . . . 52
2.4.2 Principe et intérêt de l'affinement Rietveld . . . 52
2.4.3 Acquisition des données expérimentales . . . 53

3 Méthodes théoriques 55
3.1 Approche monoélectronique . . . 55
3.1.1 Principe de la DFT . . . 55
3.1.2 Paramètres des pseudopotentiels et codes de calcul utilisés . . . 57
3.1.3 Calculs de minimisation d'énergie . . . 58
3.1.4 Calculs de spectres XANES au seuil K du Cr . . . 60
3.1.5 Approche DFT + U . . . 61
3.1.6 Fonctionnelle de pénalité . . . 63
3.2 Approche multiélectronique . . . 64
3.2.1 Principe . . . 64
3.2.2 Etapes du calcul de la section efficace d'absorption : cas du Cr^{3+} . . . 66
3.2.3 Utilisation de la théorie des subductions . . . 70
3.3 Relation entre les propriétés spectroscopiques d'un site cristallographique et celles du cristal . . . 72
3.3.1 Sections efficaces d'absorption . . . 73
3.3.2 Publication . . . 74

II Environnement géométrique autour du chrome - Processus de relaxation 91

4 Etude du spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} 95
4.1 Résumé étendu de l'article . . . 95
4.2 Publication . . . 97
4.3 Fiabilité du modèle structural obtenu . . . 104
4.3.1 Précisions sur les calculs *ab initio* . . . 104
4.3.2 Précisions sur le calcul du spectre XANES . . . 105
4.3.3 Nature des deuxièmes voisins du Cr . . . 105
4.4 Conclusion . . . 106

5 Etude du pyrope chromifère $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} 107
5.1 Relaxation structurale dans $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} . . . 107
5.1.1 Résumé étendu de l'article . . . 107
5.1.2 Publication . . . 109
5.1.3 Discussion sur la nature et les distances obtenues pour les deuxièmes et troisièmes voisins dans l'échantillon naturel . . . 116
5.1.4 Comparaison entre les spectres XANES d'un pyrope synthétique et d'un pyrope naturel . . . 117
5.2 Structure du pôle pur $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ . . . 118
5.2.1 Affinement Rietveld de la structure de la knorringite synthétique . . . 118

5.2.2 Comparaison détaillée entre les structures affinée, prédites et calculée de la knorringite . . . 134
5.3 Conclusion . . . 134

6 Etude du grossulaire chromifère $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} 135
6.1 Environnement du Cr dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} . . . 135
6.1.1 Composition de l'échantillon naturel . . . 135
6.1.2 Spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr . . . 136
6.1.3 Calculs monoélectroniques . . . 137
6.1.4 Spectroscopie XANES au seuil K du Cr . . . 140
6.2 Processus de relaxation dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} . . . 142
6.2.1 Relaxation locale . . . 142
6.2.2 Relaxation à moyenne et longue distance . . . 143
6.3 Conclusion . . . 144

7 Bilan sur les processus de relaxation - Implications sur la coloration 145
7.1 Comparaison entre les processus de relaxation . . . 145
7.1.1 Mécanismes . . . 145
7.1.2 Aspects énergétiques . . . 147
7.2 Conséquences de la relaxation structurale sur la variation du champ cristallin . . . 148
7.2.1 Précisions expérimentale et calculée sur la distance Cr-O . . . 148
7.2.2 Variation du champ cristallin dans les solutions solides . . . 149
7.2.3 Variation du champ cristallin dans les minéraux dilués . . . 151
7.2.4 Variation du champ cristallin dans les termes concentrés . . . 153
7.2.5 Conclusion . . . 154
7.3 Au delà du modèle de charges ponctuelles . . . 154
7.3.1 Contribution électrostatique des ions du solide . . . 154
7.4 Conclusion . . . 156

III Environnement électronique autour du chrome - Lien avec l'absorption optique 157

8 Dépendance angulaire du pré-seuil K du chrome : comment sonder les orbitales $3d$ 161
8.1 Résumé étendu de l'article . . . 161
8.1.1 Méthodes . . . 161
8.1.2 Résultats . . . 163
8.2 Publication . . . 163
8.3 Discussion . . . 182
8.3.1 Aspect expérimental . . . 182
8.3.2 Approche monoélectronique . . . 182
8.3.3 Approche multiélectronique . . . 182
8.3.4 Cas du pré-seuil K du Cr dans le pyrope et le grossulaire . . . 184
8.3.5 Cas du spinelle : lien entre calculs multiélectroniques et absorption optique 186
8.4 Conclusion . . . 188

9 Influence de l'environnement électronique à moyenne distance - Rôle des deuxièmes voisins **191**
9.1 Cas de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ . . . 192
9.1.1 Evolution des seuils K d'absorption en fonction de la concentration en Cr 192
9.1.2 Evolution des pré-seuils K en fonction de la concentration en Cr . . . 192
9.1.3 Evolution des spectres XES au seuil K du Cr . . . 194
9.1.4 Conclusion . . . 195
9.2 Cas des minéraux dilués : exemple des grenats . . . 196
9.2.1 Evolution des seuils K expérimentaux en fonction de la nature des cations divalents . . . 196
9.2.2 Etude théorique de l'influence de la nature des deuxièmes voisins dans les grenats . . . 199
9.2.3 Spectroscopie XES au seuil K du Cr . . . 208
9.2.4 Conclusion . . . 209
9.3 Couplage entre deux impuretés colorantes : exemple des paires Fe-Ti dans le corindon α-Al_2O_3 . . . 209
9.3.1 Approche GGA . . . 210
9.3.2 Calcul du paramètre de Hubbard U . . . 211
9.3.3 Résultats de l'approche GGA+U . . . 213
9.3.4 Utilisation de la fonctionnelle de pénalité . . . 214
9.3.5 Conclusion . . . 215
9.4 Conclusion sur l'influence des deuxièmes voisins . . . 215

Conclusion générale et perspectives **217**

Annexes **223**

A Spectroscopie d'absorption optique **223**
A.1 Principe . . . 223
A.2 Spectres bruts expérimentaux des grenats chromifères . . . 224
A.3 Mesure de densité . . . 224

B Données EXAFS de l'ouvarovite naturelle **225**
B.1 Acquisition des données EXAFS et traitement des données . . . 225
B.2 Résultats . . . 225

Références bibliographiques **229**

Avertissement

Dans ce manuscrit, la notation anglaise a été adoptée pour les valeurs numériques : un point (et non une virgule) sépare donc les décimales. Les distances interatomiques intervenant dans cette thèse sont données en Angström : bien que cette unité n'appartienne pas au système international, son usage est largement répandu. Les énergies sont données en eV, et les angles en degrés.

La bibliographie est classée par ordre alphabétique d'auteurs. Elle ne comprend pas les références citées dans les articles.

La majeure partie de ce manuscrit est rédigée en français. Il comporte néanmoins un certain nombre de mots anglais (comme "cutoff", "all-electron"...) préalablement définis, dont l'utilisation est courante et qui sont écrits en italique.

Introduction générale

Le sujet de cette thèse est l'étude des propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Ce travail est centré spécifiquement sur les minéraux, qui sont définis comme des composés inorganiques naturels se présentant sous forme de solides cristallins. En minéralogie, les éléments présents en faible quantité sont qualifiés de *mineurs* ou *traces* plutôt que d'impuretés, terme qui est utilisé en sciences des matériaux et suggère plutôt une introduction délibérée dans le but de développer des propriétés. Quel que soit le point de vue adopté, la présence d'un ion de transition tel que Cr^{3+}, en substitution dans des cristaux isolants (comme les oxydes et silicates), modifie de nombreuses propriétés physiques des phases pures. Ce sujet concerne des communautés aussi variées que les Sciences de la Terre, la gemmologie et les Sciences des matériaux.

En Sciences de la Terre, la géochimie des éléments traces fournit des informations originales qui sont utilisées pour étudier les conditions de formation des grandes unités qui forment la Terre et les planètes. Par exemple, elle est indispensable pour caractériser les sources des séries magmatiques et l'évolution des magmas lors de leur différenciation. Le comportement des éléments traces est généralement modélisé en utilisant leur coefficient de partage entre minéral et liquide. La rationalisation de ces coefficients nécessite de comprendre l'incorporation des éléments traces dans le réseau cristallin des minéraux, approche qui l'objet de plusieurs études récentes [14, 137].

Dans les gemmes (*i.e.*, les minéraux appréciés en joaillerie), une manifestation évidente de la présence d'ions de transition $3d$ à l'état de traces, et en particulier de Cr^{3+},[1] est la couleur, qui est due à l'absorption spécifique de certaines longueurs d'onde. Le rubis α-Al_2O_3:Cr^{3+} (rouge), l'émeraude $Be_3Al_2Si_6O_{18}$:Cr^{3+} (verte), le spinelle $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} (rouge) et le grenat pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (rouge) sont des exemples de gemmes qui doivent leur coloration à la présence d'une faible quantité de chrome en substitution de l'aluminium. La couleur est un des critères d'identification des gemmes, et elle peut l'être également pour leur provenance (la nature et la teneur en éléments colorants sont liées au contexte géologique).

De nombreuses propriétés physiques sont affectées par la présence de chrome en faible concentration. Depuis le premier laser solide (rubis Al_2O_3:Cr^{3+}), un certain nombre de cristaux synthétiques dopés au Cr^{3+} a été employé pour cette technologie (laser YAG :Cr^{3+}). En dépit de cette importance, la compréhension des propriétés d'absorption et d'émission, en relation avec l'environnement du chrome, est assez limitée. Par ailleurs, le calcul des spectres d'absorption optique est difficile, que ce soit dans le cas de l'absorption due à une impureté unique et *a fortiori* dans le cas où plusieurs ions $3d$ sont couplés (paires Fe-Ti dans le saphir). Une première étape consiste à établir une corrélation entre le champ cristallin et la structure cristallographique et électronique locale autour de l'ion colorant. L'insertion de Cr^{3+} permet par ailleurs d'améliorer les propriétés thermiques de réfractaires comme $MgAl_2O_4$ et les propriétés mécaniques d'abrasifs (Al_2O_3) : ces propriétés macroscopiques, liées à la compressibilité et l'expansion thermique, sont

1. Le chrome tire son nom du grec *chroma* qui signifie couleur.

directement influencées par la relaxation structurale provoquée par l'introduction de chrome.

En dépit du fait que la nature des propriétés physiques modifiées par la présence de Cr^{3+} dans les cristaux est variée, la compréhension de leur origine est sous-tendue par la connaissance de la structure cristallographique (coordinence, distortion du site, distances interatomiques...) et de la structure électronique (valence, influence de la liaison chimique, hybridation entre orbitales...) de cet élément. Néanmoins, cette détermination n'est pas simple. Si dans les phases pures comme $MgCr_2O_4$ la structure autour d'un ion donné est en général connue, dans les cristaux dilués, en revanche, l'utilisation de techniques donnant une image moyenne de la structure (comme la diffraction des rayons X) est inadaptée et il est nécessaire d'utiliser des spectroscopies sélectives du Cr : en particulier, la spectroscopie EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) au seuil K a été utilisée pour étudier l'environnement structural local du chrome dans le rubis, l'émeraude et la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 par A. Kiratisin et E. Gaudry lors de leurs thèses à l'IMPMC. Par ailleurs, la spectroscopie XANES (x-ray absorption near edge structure) peut être utilisée au-delà de l'analyse "empreinte digitale", grâce à la simulation *ab initio* d'un modèle théorique pour les phases diluées et celle des spectres XANES. L'utilisation des propriétés de dichroïsme linéaire naturel des rayons X permet d'obtenir un maximum d'informations. Cette approche couplée a été utilisée par E. Gaudry afin d'établir une corrélation entre la couleur des cristaux contenant du chrome et la structure électronique / cristallographique locale autour de cet élément : ceci a permis de mettre en évidence que la distance Cr-O n'est pas entièrement responsable des différences de champ cristallin. Néanmoins, les distances Cr-O obtenues n'ont pas réellement convaincu la communauté de l'absorption optique, car elles sont supérieures aux distances déterminées à partir du modèle de charges ponctuelles. La détermination de la distance Cr-O est en effet un point capital pour comprendre l'origine de la variation du champ cristallin (distance ou liaison chimique), question qui a été posée dès les années 50 par Orgel [91].

Il existait donc un réel besoin de poursuivre l'investigation des propriétés structurales et électroniques du chrome dans d'autres cristaux colorés. Les objectifs de cette thèse sont de déterminer la structure cristallographique et électronique locale autour de cet élément et de poursuivre la discussion sur l'origine de la variation du champ cristallin. Nous avons étudié ici des cristaux cubiques. Les trois pôles purs alumineux, dans lesquels le chrome se substitue à l'aluminium en site octaédrique, sont le spinelle $MgAl_2O_4$, le grenat pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et le grenat grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Lorsque le chrome se trouve à l'état dilué, les cristaux seront respectivement désignés par spinelle chromifère ($MgAl_2O_4$:Cr^{3+}), pyrope chromifère ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}) et grossulaire chromifère ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}). Les pôles purs chromifères sont la magnésiochromite $MgCr_2O_4$, la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et l'ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$. L'approche adoptée dans cette thèse couple des méthodes théoriques et expérimentales.

Ce couplage s'est effectué autour de trois nouveaux points. La première difficulté est liée au fait que le Cr peut se trouver dans plusieurs sites distordus équivalents dans le cristal : pour obtenir des informations locales, il est nécessaire d'extraire les propriétés d'un site individuel à partir des propriétés spectroscopiques du cristal. Pour cela, nous avons effectué des développements théoriques utilisant le formalisme des tenseurs sphériques. Ceci a été appliqué au cas de la section efficace d'absorption X pour les cristaux cubiques, afin d'utiliser la spectroscopie XANES sur monocristal et les propriétés de dichroïsme du pré-seuil K. La dépendance angulaire complète a été mesurée sur la ligne ID26 de l'ESRF sur un échantillon de spinelle dilué, afin de sonder les transitions $1s$-$3d$.

Une deuxième difficulté a consisté à combiner les approches théoriques afin de tirer le maximum d'informations de la région du pré-seuil. Dans ce cas, l'approche monoélectronique est en principe moins bien adaptée que l'approche multiélectronique, mais elle avait fourni pour le rubis des résultats satisfaisants. Ces deux méthodes ont été ici comparées finement afin d'identifier les ingrédients nécessaires pour obtenir des informations sur l'environnement du chrome à partir du dichroïsme expérimental. Leur combinaison permet également de quantifier la proportion de transitions dipolaires électriques dans le pré-seuil.

Enfin, une troisième difficulté est liée au fait que les différentes spectroscopies ont des visions difficilement conciliables. Par exemple, la spectroscopie XANES couplée à la théorie des multiplets et l'absorption optique donnent des paramètres de champ cristallin différents. Nous nous sommes efforcés ici de confronter les différentes méthodes.

Concernant l'origine de la variation du champ cristallin dans les cristaux contenant du chrome, nous avons cherché à préciser davantage l'influence de la structure cristallographique et électronique locale autour de cet élément. Cette recherche s'est effectuée autour des quatre points suivants.

Dans les systèmes étudiés par E. Gaudry (rubis, émeraude et solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3), l'existence d'une relaxation structurale importante de la position des oxygènes premiers voisins, lors de la substitution Al/Cr, n'a pas été complètement acceptée par une partie de la communauté scientifique. Pour cette raison, il nous a semblé nécessaire de considérer d'autres systèmes présentant des structures cristallines et des compositions différentes, afin de pouvoir conclure sur les différences/similitudes. Par ailleurs, la compréhension du processus de relaxation (i.e., son étendue et ses mécanismes, en relation avec la structure hôte) est intéressante.

Des insuffisances du modèle de charges ponctuelles, qui relie la variation du champ cristallin à celle de la distance moyenne Cr-O, ont été mises en évidence par E. Gaudry. Ce modèle demandait à être mis à l'épreuve dans d'autres structures contenant des sites octaédriques où le chrome substitue l'aluminium.

La question de la différence de couleur entre les cristaux contenant du chrome a connu un regain d'intérêt durant les trois dernières années, lorsqu'il a été mis en évidence que le champ électrostatique généré par l'ensemble des ions du solide affectait la séparation des orbitales d : cette contribution du solide doit être prise en compte pour calculer, avec une bonne précision, la valeur du champ cristallin. La symétrie du site du Cr (plus basse dans le rubis que dans l'émeraude) a été invoquée pour expliquer une valeur plus élevée du champ cristallin, associée à la couleur rouge. Dans cette thèse, nous nous sommes donc intéressés au spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} (rouge), pour lequel la symétrie du site est plus élevée que dans l'émeraude. Le cas des grenats pyrope et grossulaire chromifères (respectivement, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} rouge, et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} vert) présente aussi un intérêt pour contribuer à élucider le rôle du champ électrostatique additionnel car la symétrie du site du Cr y est la même.

Dans ces deux grenats, la nature des deuxièmes voisins (Mg *vs* Ca, respectivement) est différente : ceci suggère que l'influence de l'environnement à plus longue distance sur les propriétés structurales et électroniques du chrome doit être également questionnée. Pour cela, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de la nature des deuxièmes voisins du chrome sur ses propriétés spectroscopiques. Nous avons également tenté d'en séparer l'aspect structural (*i.e.*, l'influence sur la distance Cr-O) et l'aspect électronique (*i.e.*, l'influence sur la nature de la liaison Cr-O). Le cas du couplage entre ions de transition voisins (transfert de charge intervalent) présente une difficulté supplémentaire. Cette problématique a été abordée dans le cas des paires Fe-Ti dans le corindon α-Al_2O_3. Dans l'étude théorique menée par E. Gaudry sur ce composé

modèle, le cadre de la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) s'était révélé insuffisant pour calculer l'énergie du transfert de charge. Nous avons ici testé l'utilisation de nouveaux outils théoriques (approche DFT+U et fonctionnelle de pénalité).

Ce manuscrit comporte trois parties.

La première partie situe le contexte général de la thèse. Elle est divisée en trois chapitres.

- **Le chapitre 1** est une introduction à cette thèse. J'y présente les aspects structuraux de l'insertion d'impuretés dans les cristaux, à la lumière des résultats obtenus par E. Gaudry. J'aborde ensuite les aspects électroniques (absorption optique), en présentant les spectres optiques des systèmes étudiés et la théorie du champ cristallin. Le modèle de charges ponctuelles est ensuite détaillé. Enfin, je décris les différents cristaux étudiés.
- **Le chapitre 2** présente les méthodes expérimentales utilisées. Le principe des spectroscopies d'absorption et d'émission des rayons X (XAS et XES) est rappelé. Je détaille ensuite la synthèse d'un pôle pur chromifère rare, la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, qui a été réalisée en presse multi-enclumes avant de réaliser l'affinement de structure, basé sur la méthode Rietveld.
- **Le chapitre 3** concerne les méthodes théoriques. Dans un premier temps, je rappelle le principe des calculs monoélectroniques utilisés pour simuler les modèles structuraux des cristaux dilués en chrome et également les spectres XANES. La procédure auto-cohérente du calcul du paramètre de Hubbard U, ainsi que la fonctionnelle de pénalité, sont ensuite détaillées. Dans un deuxième temps, je présente l'approche multiélectronique utilisée pour simuler le pré-seuil K dans le spinelle. Dans un troisième temps, les développements théoriques que nous avons réalisés dans le formalisme des tenseurs sphériques, afin de relier les propriétés spectroscopiques d'un site cristallographique individuel à celles du cristal, sont résumés.

La deuxième partie concerne les propriétés structurales du chrome dans les cristaux dilués étudiés, le spinelle, le grenat pyrope et le grenat grossulaire. Elle est divisée en quatre chapitres. Les trois premiers présentent les résultats spécifiques à chacun des trois composés. Ils ont été obtenus en combinant les spectroscopies EXAFS et XANES au seuil K du chrome et des calculs monoélectroniques.

- **Les chapitres 4, 5 et 6** sont consacrés respectivement à l'étude du spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, du grenat pyrope chromifère $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et du grenat grossulaire chromifère $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}. Le chapitre 5 présente par ailleurs les résultats de la synthèse et de l'affinement de structure réalisés pour la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$.
- **Le chapitre 7** effectue un bilan sur la relaxation structurale autour du Cr en substitution dans les cristaux. L'influence de la structure hôte sur le processus de relaxation est discutée. Les aspects énergétiques sont par ailleurs rapidement évoqués. Je discute ensuite les conséquences de la relaxation structurale sur l'origine de la variation du champ cristallin entre les différents cristaux dilués et concentrés en chrome. Après avoir confirmé les limites du modèle de charge ponctuelles, j'évoque d'une part la nécessité de le dépasser et d'autre part les alternatives envisagées, comme celle qui consiste à prendre en compte la contribution électrostatique du solide.

La **troisième partie** concerne la modification des propriétés électroniques induite par la présence de chrome, en lien avec l'absorption optique. Elle se divise en deux chapitres.

- **Le chapitre 8** est consacré à la dépendance angulaire du pré-seuil K du Cr dans un monocristal de spinelle dilué. Il s'agit d'une manière de sonder les orbitales $3d$, impliquées dans l'absorption optique. Les développements théoriques du chapitre 3 sont appliqués au cas des sections efficaces dipolaire et quadrupolaire électrique, pour obtenir des informations sur un site individuel de substitution. Les résultats des approches monoélectronique et multiélectronique, qui sont utilisées pour simuler le dichroïsme linéaire naturel des rayons X, sont comparés et combinés de façon à avoir une vision claire des transitions $1s$-$3d$. Les paramètres de champ cristallin utilisés sont ceux de l'absorption optique.
- **Le chapitre 9** est dédié à l'étude de systèmes complexes (solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, grenats dilués de composition différente), pour lesquels on met en évidence une modification des propriétés spectroscopiques du Cr en fonction de son environnement structural et électronique à moyenne distance. Des pistes de réflexion sont proposées pour interpréter les variations observées sur les spectres XANES et XES au seuil K du Cr, et tenter de les relier à la modification des paramètres mesurés en absorption optique. L'influence des deuxièmes voisins sur la forme des pré-seuils K du Cr dans le grenat est par ailleurs étudiée de façon théorique. Enfin, on considère le cas des paires Fe-Ti dans le corindon α-Al_2O_3 : pour calculer l'énergie du transfert de charge intervalent, nous avons testé l'efficacité d'une approche DFT+U et de la fonctionnelle de pénalité pour localiser les électrons. Bien que les résultats soient préliminaires et que ce sujet puisse sembler déconnecté des cristaux contenant du chrome, il nous a semblé intéressant de le présenter dans ce manuscrit, afin d'illustrer le fait que l'influence de l'environnement à moyenne distance peut rendre complexe la compréhension des propriétés spectroscopiques de l'impureté colorante.

Les chapitres 3, 4, 5 et 8 comportent un article rédigé en anglais (deux pour le chapitre 5). Ils sont introduits par un "chapeau" écrit en français, qui situe les objectifs et résultats principaux. Une partie discussion précise ensuite certains aspects qui sont évoqués rapidement ou qui sont absents de la publication.

Le thème des impuretés dans les cristaux étant transverse au sein du laboratoire, il m'a permis de collaborer avec des personnes appartenant à des équipes différentes, ce qui explique les différentes méthodes théoriques et expérimentales qui ont été mises en œuvre. La partie expérimentale a été majoritairement effectuée sur des installations et grands instruments européens : j'ai réalisé la synthèse en presse multi-enclumes au Bayerisches GeoInstitut (Allemagne) et des campagnes de mesure sur des lignes de rayonnement synchrotron dédiées à l'absorption et l'émission des rayons X (BM30b, ID26 à l'ESRF). Le diffractogramme de la knorringite a été obtenu par E. Elkaïm sur la ligne CRISTAL à SOLEIL. Concernant l'approche monoélectronique utilisée dans la partie théorique, j'ai pu me familiariser avec les outils utilisés au chapitre 9 par le biais d'un séjour dans le département des Sciences des Matériaux au MIT, où j'ai été accueillie par le Professeur N. Marzari.

Je dois enfin mentionner que, en dehors de la motivation scientifique relatée dans cette introduction, la beauté des gemmes colorées par le chrome et la question de l'origine de leur couleur m'ont communiqué un intérêt supplémentaire.

Première partie

Introduction et méthodes utilisées

Chapitre 1

Le chrome dans les spinelles et les grenats : données spectroscopiques et structurales

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude des propriétés électroniques et structurales du Cr en impureté dans les cristaux. Nous nous sommes intéressés à trois composés pouvant accommoder du chrome en substitution de l'aluminium :

- le spinelle $MgAl_2O_4$,
- le grenat pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$,
- le grenat grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

Chacun de ces minéraux forme une solution solide avec le pôle pur chromifère correspondant, respectivement la magnésiochromite $MgCr_2O_4$, la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et l'ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$.

Ce premier chapitre présente le contexte général de la thèse. La première section est dédiée aux aspects structuraux de l'incorporation d'une impureté dans un cristal. Après des considérations générales, je présente les résultats obtenus par E. Gaudry durant sa thèse sur deux systèmes, la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 (corindon-eskolaïte) et le béryl chromifère $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+} (émeraude) [44].

Dans une deuxième section, j'aborde les aspects électroniques de cette incorporation. Une propriété importante induite par la présence de Cr dans les cristaux (oxydes et silicates) [1] est la couleur, due à l'existence d'électrons $3d$. Les spectres optiques des minéraux étudiés et la théorie du champ cristallin, qui est utilisée pour leur interprétation, seront successivement présentés. Je détaille ensuite le principe et les limites du modèle de charges ponctuelles, qui permet de relier le champ cristallin à la structure locale autour de l'impureté colorante via la distance métal-ligand.

Enfin, dans une troisième section, je présente la structure cristallographique des composés étudiés (spinelles et grenats).

1. En minéralogie, les oxydes comportant du silicium sont appelés silicates.

1.1 Aspects structuraux de l'incorporation du Cr dans les cristaux

1.1.1 Distances interatomiques autour d'une impureté en substitution dans un cristal

Dans les solution solides, la modification de la composition induit en général la variation des paramètres de maille. Vegard a établi en 1928 que dans le cas des solutions solides binaires, le paramètre de maille $a(x)$ correspondant au terme de composition $A_{1-x}B_xC$ s'exprime selon la loi suivante :

$$a(x) = x_{AC}\ a_{AC} + x_{BC}\ a_{BC} = (1-x)\ a_{AC} + x\ a_{BC}, \tag{1.1}$$

où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres de maille des pôles purs AC et BC, respectivement, et $x_{AC} = 1-x$ et $x_{BC} = x$ sont leurs fractions molaires respectives. Les distances interatomiques R_{AC} et R_{BC} s'expriment suivant une loi affine :

$$R_{AC}(x) = R_{BC}(x) = (1-x)\ R^{\circ}_{AC} + x\ R^{\circ}_{BC} = R^{\circ}_{AC} + x\ (R^{\circ}_{BC} - R^{\circ}_{AC}) = R^{\circ}_{BC} - (1-x)\ (R^{\circ}_{BC} - R^{\circ}_{AC}), \tag{1.2}$$

où R°_{AC} et R°_{BC} sont les distances interatomiques dans les pôles purs AC et BC. Cette hypothèse correspond au concept de l'approximation du cristal virtuel (VCA) [81, 128], dans lequel toutes les distances interatomiques dans le terme intermédiaire $A_{1-x}B_xC$ sont égales à une valeur moyenne donnée par Eq. 1.2.

Un deuxième modèle (dit "modèle des sphères dures") consiste à considérer que les cations A et B conservent leur taille respective et se comportent comme des sphères dures : les distances individuelles R_{AC} et R_{BC} pour A et B dans la solution solide sont donc égales à la valeur observée dans les pôles purs, R°_{AC} et R°_{BC} respectivement. Elles ne changent donc pas avec la fraction x. Ceci correspond au cas d'une relaxation structurale dite totale : la substitution de A par B induit donc l'apparition d'une contrainte qui doit être complètement absorbée par la structure. Des techniques comme la diffraction des rayons X, qui donnent une image moyenne de la structure, ne permettent pas de distinguer l'environnement local du cation A et celui du cation B.

Le degré de relaxation ζ pour la substitution de B par A dans la solution solide est défini par :[2]

$$\zeta = \frac{R_{BC} - R^{\circ}_{AC}}{R^{\circ}_{BC} - R^{\circ}_{AC}}, \tag{1.3}$$

où R_{BC} est la distance interatomique pour le cation B dans la structure hôte AC ($x_{AC} \simeq 1$). Dans le cas du modèle de sphères dures, $\zeta = 1$ et la relaxation structurale est totale. Pour le modèle VCA, $\zeta = 0$, la relaxation est inexistante. En pratique, le comportement observé pour les distances interatomiques dans les solutions solides se situe entre ces deux limites (voir Fig. 1.1).

1.1.2 Exemple de la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3

La solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 (corindon-eskolaïte) a été étudiée par E. Gaudry durant sa thèse [44, 48]. La spectroscopie EXAFS (dont le principe sera présenté chapitre 2) a été utilisée au seuil K du Cr afin de déterminer de façon sélective les distances interatomiques autour du

2. Le degré de relaxation est habituellement noté ϵ dans la littérature. Néanmoins, nous allons utiliser la notation ζ dans l'ensemble de ce manucrit afin de le distinguer clairement du coefficient d'extinction molaire, également noté ϵ (voir annexe A).

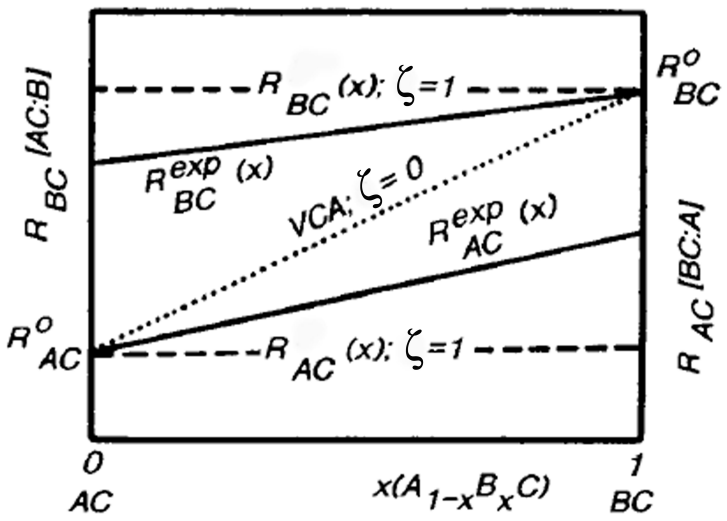

FIGURE 1.1: Variation des distances interatomiques R_{AC} et R_{BC} au sein de la solution solide $A_{1-x}B_xC$ en fonction de la fraction x. Le cas $\zeta = 0$ correspond au modèle VCA (pas de relaxation). Le cas $\zeta = 1$ correspond au modèle des sphères dures (relaxation totale). Les traits pleins illustrent pour les distances individuelles un comportement qui est en meilleur accord avec les observations expérimentales (*i.e.*, celles réalisées avec la spectroscopie d'absorption X). La figure est extraite de la Ref. [128].

Cr, et ce pour différents termes $(\alpha\text{-}Al_2O_3)_x(\alpha\text{-}Cr_2O_3)_{1-x}$. Dans ce système, le Cr se trouve en substitution de Al, dans un site octaédrique distordu. Les rayons ioniques valent respectivement $r_{Cr^{3+}} = 0.615$ Å et $r_{Al^{3+}} = 0.535$ Å. Pour le terme le plus dilué ($x = 0.07$), la distance moyenne Cr-O expérimentale vaut 1.96_5 Å :[3] elle est donc plus proche de la distance Cr-O moyenne mesurée dans le pôle pur α-Cr_2O_3 (1.98 Å) que de la distance Al-O dans α-Al_2O_3 (1.92 Å). Ceci indique une relaxation importante (mais non totale) des positions atomiques des oxygènes premiers voisins du Cr : l'environnement local du Cr se rapproche de celui observé pour $x = 1$, de façon à accommoder la différence entre les rayons ioniques des cations.

Il faut insister sur le fait que ce résultat n'est pas spécifique au cas du Cr dans α-Al_2O_3 et que l'existence d'une relaxation structurale partielle ou totale autour d'une impureté en substitution a été largement reportée dans la littérature [40, 81, 128]. Ceci souligne la nécessité de déterminer la structure locale autour de l'élement se trouvant en substitution par des spectroscopies sélectives de celui-ci, comme la spectroscopie d'absorption des rayons X.

1.1.3 Comparaison entre le rubis Al_2O_3:Cr^{3+} et l'émeraude $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}

Les résultats obtenus par spectroscopie EXAFS sur des monocristaux orientés de rubis (α-Al_2O_3:Cr^{3+}, de structure rhomboédrique) et d'émeraude (*i.e.*, le béryl chromifère $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}, de structure hexagonale) et par des calculs *ab initio* montrent que dans ces deux cristaux, la relaxation structurale affecte principalement la première sphère de coordination du chrome. Dans α-Al_2O_3 et α-Cr_2O_3, l'ion trivalent se trouve dans un site de symétrie C_3, ce qui implique l'existence de deux distances premiers voisins (1.86 Å/1.97 Å et 1.97 Å/2.02 Å). Dans α-Al_2O_3:Cr^{3+}, la symétrie C_3 est conservée et les deux distances Cr-O valent 1.92 Å et 2.01 Å[47]. De même, dans l'émeraude, la symétrie D_3 du site de Al dans le béryl est conservée lors de la substitution

3. Cette notation sera adoptée lorsqu'il n'est pas souhaitable d'arrondir à 0.01 Å près.

Al/Cr, les six oxygènes premiers voisins se situant à une distance identique par rapport au Cr (1.97_5 Å, *vs* 1.90 Å dans le béryl) [45]. Dans les deux cas, la relaxation structurale affecte partiellement les deuxièmes voisins (Al dans le rubis, Be dans l'émeraude) : néanmoins, son extension est plus limitée dans le rubis.

L'environnement relaxé du Cr (symétrie, distances interatomiques) n'est pas donc une constante dans les cristaux chromifères dilués : l'influence de la structure hôte, par sa structure cristallographique (symétrie du site de substitution, connectivité des polyèdres de coordination, module de compressibilité) et par sa composition (oxyde *vs* silicate) semble donc particulièrement intéressante à étudier pour comprendre les mécanismes de relaxation dans les solutions solides et les propriétés physiques qui en découlent. Trois systèmes ont été étudiés dans cette thèse : $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ (spinelle-magnésiochromite), $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ (pyrope-knorringite) et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (grossulaire-ouvarovite). L'ensemble de ces minéraux cristallisent dans le système cubique. Les raisons de ce choix vont être détaillées dans la section suivante.

1.2 Aspects électroniques de l'incorporation du Cr dans les cristaux : absorption optique

Dans l'ensemble des minéraux chromifères étudiés dans cette thèse, l'ion Cr^{3+} se trouve en site octaédrique (ceci sera justifié ci-après grâce à la spectroscopie d'absorption optique, ainsi que dans les chapitres 4, 5 et 6 grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X). Dans les termes dilués, il se trouve donc en substitution de Al^{3+}. La configuration électronique de cet ion étant [Ar]$3d^3$, l'insertion de Cr^{3+} dans un cristal isolant incolore a pour conséquence de le rendre coloré, via des transitions électroniques faisant intervenir les orbitales $3d$ (dites transitions *d-d*). Dans cette section, j'évoque dans un premier temps la couleur des minéraux étudiés dans cette thèse, et je rappelle dans un deuxième temps la théorie du champ cristallin qui permet d'interpréter les spectres d'absorption optique.

1.2.1 Couleur des minéraux étudiés

La couleur perçue par l'œil humain correspond à un mélange des longueurs d'onde transmises par l'échantillon dans le domaine visible : la (les) fenêtre(s) de transmission correspond(ent) donc au minimum de l'absorption dans l'intervalle [400 nm-800 nm]. Dans cette section, nous présentons des spectres optiques dont l'échelle est exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}), qui est l'unité la plus couramment utilisée en minéralogie. L'intervalle visible correspond donc à [12500 cm^{-1}-25000 cm^{-1}]. Par ailleurs, nous montrons les photographies des échantillons étudiés dans cette thèse. Celles-ci ont été prises par Alain Jeann-Michaud de l'IMPMC.

Le spinelle rouge $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} et la magnésiochromite verte $MgCr_2O_4$

Le spinelle rouge chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} est, dans l'histoire des gemmes, le plus grand imposteur : de nombreux "rubis", sertis sur les couronnes royales, sont en réalité des spinelles. Le plus célèbre est le rubis du Prince Noir, spinelle rouge de 170 carats [4] qui, encore aujourd'hui, orne la Couronne Impériale Britannique. [5] Aujourd'hui, le spinelle est apprécié pour lui-même

4. Un carat vaut 0.2 g.

5. En Birmanie, où l'on trouve les plus belles pierres de couleur, le spinelle fut, dès 1587, reconnu comme une espèce à part. Dans les autres pays, la fausse appellation persista néanmoins pendant des siècles.

Figure 1.2: Photographies des monocristaux naturels dilués en chrome étudiés (Alain Jeann-Michaud, IMPMC).

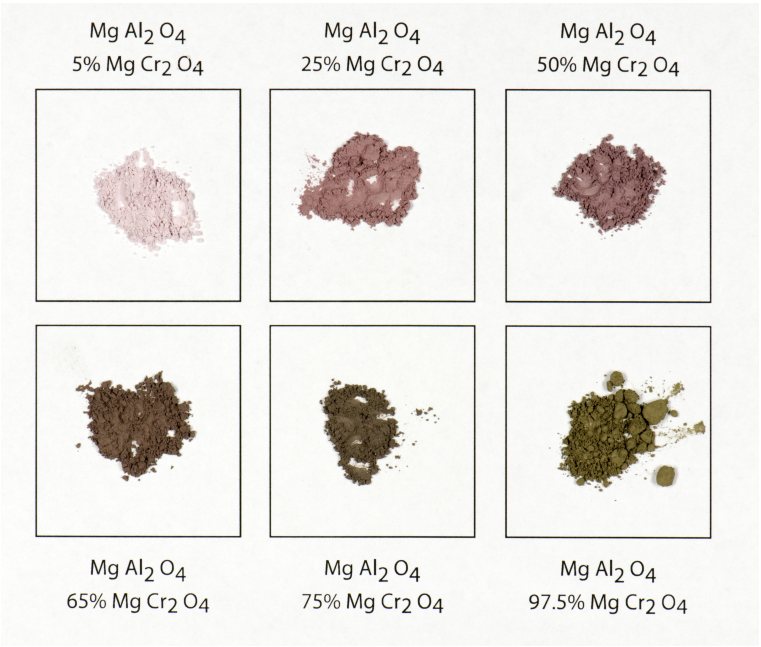

Figure 1.3: Evolution de la couleur avec l'augmentation de la concentration en chrome, au sein de la solution solide synthétique $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$.

et son brillant, sa dureté, son vaste éventail de couleurs en font une des pierres favorites des gens du négoce et des collectionneurs. En dehors du rouge, on trouve des spinelles chromifères présentant une grande variété de teintes allant du rose tendre au rouge pourpre (Fig. 1.2).

Le spectre d'absorption optique d'un monocristal de spinelle chromifère naturel provenant de Mogok (Birmanie) est représenté sur la figure 1.4 : le spinelle absorbe essentiellement dans le jaune, le vert et le violet. Il transmet les rayonnements rouge, orange et bleu, ce qui lui donne sa couleur. Le spinelle est un cristal cubique : il ne présente donc pas de propriétés de pléochroïsme (comme le rubis ou l'alexandrite), *i.e.*, son spectre d'absorption ne dépend pas de l'orientation du cristal par rapport à la polarisation de la lumière incidente.

La couleur du spinelle varie beaucoup en fonction de la concentration en chrome se trouvant en substitution de l'aluminium [103, 64] : la phase pure non-substituée $MgAl_2O_4$ étant incolore [64], l'introduction de quelques dizaines ppm de chrome en substitution produit une coloration rose pour la poudre de composition $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ (Fig. 1.3). Cette couleur s'intensifie au fur et à mesure que la concentration x en Cr augmente, tout en prenant une teinte grise : pour $x = 0.5$, la poudre est grise avec une nuance rose. Pour $x = 1.5$, elle présente en revanche une teinte verte, qui s'accentue encore jusqu'à devenir une couleur vert sombre pour le pôle pur magnésiochromite $MgCr_2O_4$ (Fig. 1.3 et Fig. 1.4).

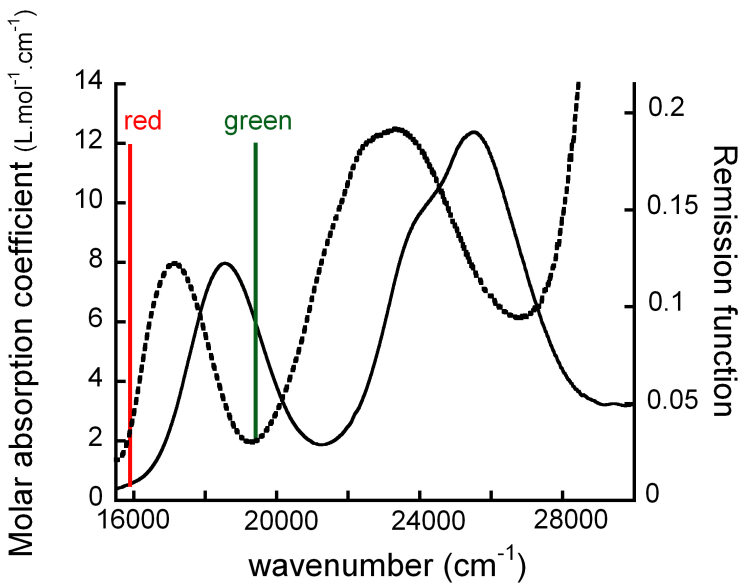

FIGURE 1.4: Spectres optiques du spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} (trait plein) et de la magnésiochromite $MgCr_2O_4$ (trait pointillé).

Le pyrope rouge $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et la knorringite verte $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$

Le grenat pyrope tire son nom du latin *granum* ("grain") et du grec *pyros* ("feu"). Il est apprécié depuis de nombreux siècles pour sa couleur d'un rouge ardent, due à la présence de chrome, et tirant parfois sur le brun. A l'état naturel, il est souvent associé au grenat almandin $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, ce type de grenat étant celui le plus utilisé en joaillerie. Le gisement européen le plus connu est celui de Bohême, qui a fourni en particulier les pierres serties sur les bijoux provenant de la nécropole mérovingienne de la Basilique Saint-Denis (V^e-VII^e après J.C.) [24]. Le grenat rhodolite est une variété du grenat pyrope-almandin (contenant 10 à 20 % d'almandin), qui présente une couleur rouge-rosé (Fig. 1.5).

Le pyrope non-substitué $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ est incolore. Dans la solution solide synthétique $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, la présence de quelques dizaines de ppm de chrome en substitution de l'aluminium induit une coloration rose-rouge. L'augmentation de la proportion de chrome provoque une variation de couleur du rouge au vert sombre, en passant par le gris (voir Fig. 1.6 et [119]). Le pôle pur knorringite a été baptisé en l'honneur du minéralogiste O. von Knorring. C'est un constituant important des kimberlites [6], mais qui n'existe pas à l'état naturel sous forme de phase pure.

Le grossulaire vert $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et l'ouvarovite verte $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$

Le grenat grossulaire tire son nom du latin *grossularia* ("groseille", de la couleur de certains grossulaires). La présence de chrome à l'état d'élément trace lui confère une couleur vert clair (Fig. 1.7 et 1.8). Le gisement principal de grossulaires chromifères (qui sont des minéraux relativement rares) se situe au Québec (Canada). Le pôle pur chromifère ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, qui doit son nom au comte russe Ouvarov, présente une couleur verte intense (Fig. 1.8 et 1.7). Il s'agit d'un des grenats les plus rares et les plus prisés par les collectionneurs. On les trouve presque exclusivement dans les gisements de chrome (Finlande, Russie). L'ensemble des termes

6. Roche magmatique ultrabasique.

Figure 1.5: Photographies des pyropes naturels dilués en chrome étudiés dans cette thèse. De gauche à droite : rhodolite, pyrope Ant Hill, pyrope de Bohème et GR03.

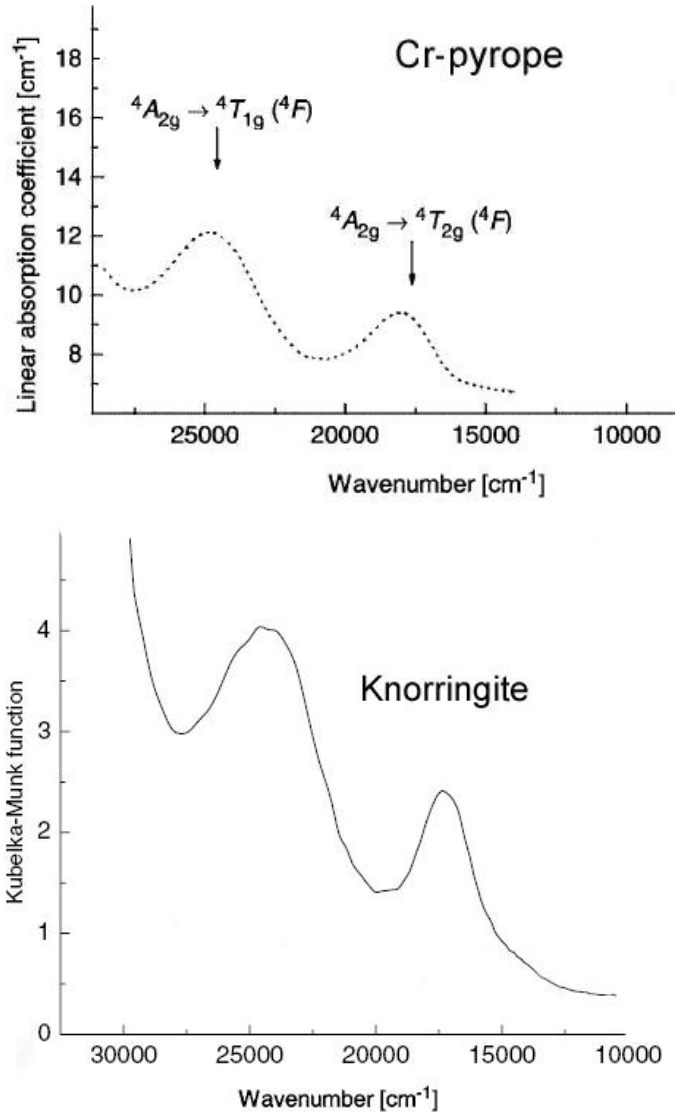

Figure 1.6: Spectres optiques du pyrope chromifère $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et de la magnésiochromite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ ([119, 120]).

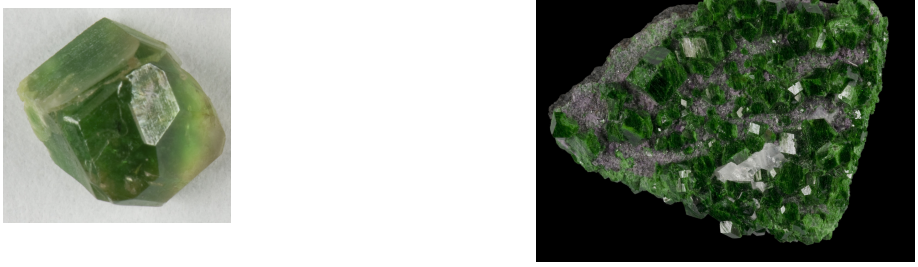

Figure 1.7: Photographies des grenats calciques naturels étudiés dans cette thèse. A gauche : grossulaire chromifère provenant d'As Bestos, à droite : ouvarovite des Monts Oural.

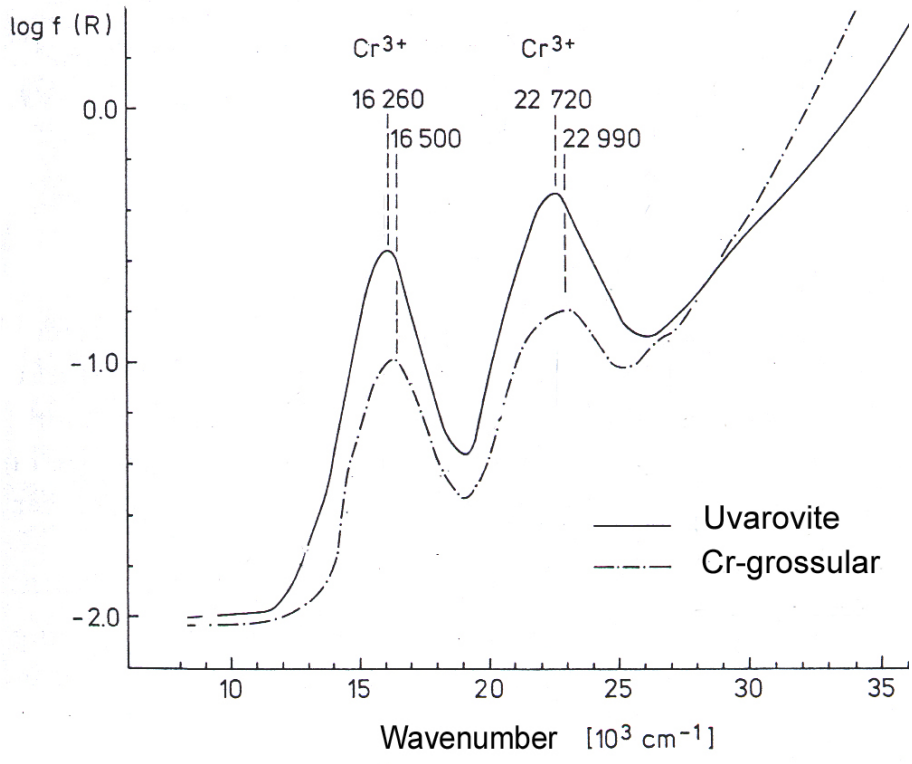

Figure 1.8: Spectres optiques du grossulaire chromifère $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et de l'ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ ([2]).

intermédiaires de la solution solide $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ présente une fenêtre de transmission se situant dans le vert.

Les différents grenats (pyrope, knorringite, grossulaire et ouvarovite) cristallisant dans un système cubique, ils ne présentent pas de propriétés de pléochroïsme.

1.2.2 Théorie du champ cristallin

Nous venons de rappeler dans la section précédente que la couleur des cristaux tels que les minéraux chromifères étudiés dans cette thèse dépend de la position de la fenêtre de transmission dans le domaine visible. Celle-ci est déterminée par la position des bandes d'absorption dues aux transitions électroniques *d*-*d* de l'ion Cr^{3+}. La théorie du champ cristallin est largement utilisée pour interpréter les spectres optiques des minéraux. Les ligands entourant l'ion de transition

sont considérés comme des charges ponctuelles créant un champ électrique (le champ cristallin). Celui-ci provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie $3d$ du cation central. Les termes spectroscopiques de l'ion sont ainsi déterminés dans la symétrie du site de celui-ci grâce à l'utilisation de la théorie des groupes et des travaux de Tanabe et Sugano [116, 117].

L'opérateur responsable des transitions *d-d* est dipolaire électrique, bien que celles-ci soient strictement interdites par la règle de Laporte (les transitions entre orbitales de même parité ont une intensité nulle). Ces interdictions peuvent être partiellement levées (*i.e.*, affaiblies) dans les cas suivants :

- les vibrations du réseau produites par la température induisent des couplages vibroniques, ce qui a pour effet de relaxer la règle de parité de façon dynamique,
- une hybridation entre les états p et d du métal est possible. Ceci se produit quand l'ion métallique se trouve dans un site subissant une distorsion statique ôtant le centre d'inversion.

Dans le cas du Cr^{3+} en substitution dans le spinelle et les grenats, le site présente un centre d'inversion (ceci sera justifié dans les chapitres 4, 5 et 6 par des calculs de minimisation d'énergie). La relaxation de la règle de Laporte, qui rend les transitions optiques observables, est donc due à l'existence de couplages vibroniques. Par ailleurs, si l'on ne prend pas en compte le couplage spin-orbite, les transitions correspondant à $\Delta S \neq 0$ sont interdites. En réalité, elles sont visibles sur les spectres d'absorption, mais leur intensité est peu élevée (du fait de la faible valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ [6, 20]).

Je vais maintenant présenter plus en détail les données spectroscopiques du Cr^{3+}.

Termes spectroscopiques du Cr^{3+}

La configuration électronique de l'ion Cr^{3+} est $[Ar]3d^3$. Le terme spectroscopique de l'état fondamental pour l'ion libre est ^4F. En symétrie O_h, celui-ci se scinde en trois termes d'énergie croissante : $^4A_{2g}(O_h)$, $^4T_{2g}(O_h)$ et $^4T_{1g}(O_h)$. On peut envisager deux transitions permises de spin et interdites de parité : $^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{2g}(O_h)$ et $^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{1g}(O_h)$. Sur les spectres optiques présentés précédemment et qui correspondent aux minéraux étudiés dans cette thèse, les deux bandes d'absorption visibles correspondent à ces deux transitions, si l'on considère en première approximation que le groupe ponctuel du site du Cr est O_h [2].

En symétrie O_h, les niveaux d'énergie sont exprimés en fonction d'un certain nombre de paramètres, *i.e.* les paramètres de Racah (B et C) et l'intensité du champ cristallin $\Delta_o = 10D_q$. Ceux-ci peuvent être déterminés à partir des spectres optiques en supposant une attribution des pics. Pour le Cr^{3+}, les valeurs de B et de $10D_q$ sont déterminées à partir des énergies des deux bandes d'absorption précédentes (en négligeant l'interaction de couplage spin-orbite, la distorsion du site, et en considérant que le rapport $\frac{C}{B}$ vaut 4) [80] :

$$\nu_1 = \Delta_o = 10D_q \qquad \text{pour } {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, \tag{1.4}$$

$$\nu_2 = \frac{15}{2}B + \frac{3}{2}\,10D_q - \frac{1}{2}\sqrt{(9B - 10D_q)^2 + 144B^2} \qquad \text{pour } {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}. \tag{1.5}$$

Pour déterminer la valeur de B, on utilise l'expression suivante :

$$B = \frac{1}{3}\frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{9\nu_1 - 5\nu_2}. \tag{1.6}$$

La valeur du paramètre B pour l'ion libre Cr^{3+}, notée B_0, vaut 0.114 eV ([116, 117]). Le paramètre B est lié à la répulsion interélectronique $3d$ (voir sa définition en fonction des intégrales

de Slater chapitre 3). La valeur du rapport $\frac{B}{B_0}$ est interprétée comme une mesure de la covalence de la liaison métal-ligand.

Limites de la théorie du champ cristallin

La détermination des paramètres $10D_q$ et B nécessite de déterminer l'origine de toutes les bandes d'absorption. Par ailleurs, les expressions précédentes sont valables lorsque la symétrie du site est parfaitement octaédrique et en l'absence de couplage spin-orbite. Cela n'est généralement pas le cas en réalité, comme on peut le voir sur les figures 1.4, 1.6 et 1.8 : chacune des deux bandes d'absorption, visibles sur les différents spectres, n'est pas le reflet d'une transition unique mais est l'enveloppe d'un massif de transitions.

Dans le cas du Cr en substitution dans le spinelle $MgAl_2O_4$, la symétrie ponctuelle du site appartient au groupe D_{3d} (ceci sera justifié par la suite). Il est alors nécessaire de considérer la descente en symétrie $O_h \supset D_{3d}$ pour pouvoir attribuer l'origine des transitions. Les représentations associées aux termes spectroscopiques déterminés dans le groupe O_h se branchent de la façon suivante :

$$^4A_{2g}(O_h) \rightarrow \ ^4A_{2g}(D_{3d}), \tag{1.7}$$
$$^4T_{2g}(O_h) \rightarrow \ ^4A_{1g}(D_{3d}) \oplus \ ^4E_g(D_{3d}), \tag{1.8}$$
$$^4T_{1g}(O_h) \rightarrow \ ^4E_g(D_{3d}) \oplus \ ^4A_{2g}(D_{3d}). \tag{1.9}$$

L'éclatement des termes $^4T_{2g}(O_h)$ et $^4T_{1g}(O_h)$ est quantifié par les paramètres de distorsion trigonale ν et ν' (pouvant être des termes positifs ou négatifs), définis tels que l'éclatement de $^4T_{2g}$ vaut approximativement $\frac{\nu}{2}$ et celui de $^4T_{2g}$ vaut approximativement $\frac{\nu}{2} + \nu'$ [138].

Dans le cas du Cr en substitution dans les grenats, la symétrie ponctuelle du site appartient au groupe C_{3i} (ceci sera justifié par la suite). Il est alors nécessaire de considérer la descente en symétrie $O_h \supset D_{3d} \supset C_{3i}$. Les représentations associées aux termes spectroscopiques se branchent de la façon suivante :

$$^4A_{2g}(O_h) \rightarrow \ ^4A_g(C_{3i}), \tag{1.10}$$
$$^4T_{2g}(O_h) \rightarrow \ ^4A_g(C_{3i}) \oplus \ ^4E_g(C_{3i}), \tag{1.11}$$
$$^4T_{1g}(O_h) \rightarrow \ ^4E_g(C_{3i}) \oplus \ ^4A_g(C_{3i}). \tag{1.12}$$

La théorie du champ cristallin est performante pour interpréter la forme des spectres optiques (*i.e.*, pour attribuer l'origine des transitions électroniques) et la position relative des bandes d'absorption : elle permet ainsi d'obtenir des valeurs raisonnables pour le champ cristallin, la distorsion du site et le paramètre de Racah B, ce qui est en général suffisant pour répondre à un certain nombre de questions posées au sujet du matériau (cristallochimie du minéral, état rédox de l'élément, origine de la coloration...). Néanmoins, en symétrie distordue, l'attribution des bandes d'absorption peut se révéler difficile si l'on ne connaît pas *a priori* le signe des paramètres de distorsion. De même, la détermination de leur position et le calcul des énergies ν_1 et ν_2 (utilisées dans les Eq. 1.4 et 1.6) peuvent être délicates. Une analyse plus fine est par ailleurs impossible : la théorie du champ cristallin est en effet inefficace pour calculer l'intensité des transitions et la largeur des bandes d'absorption. Elle ne permet pas non plus, en l'état, d'établir une relation entre l'environnement structural de l'ion colorant et ses propriétés spectroscopiques. Ce lien peut être fait, en partie, grâce au modèle de charges ponctuelles présenté ci-après.

1.3 Lien entre absorption optique et structure locale du Cr

1.3.1 Le modèle de charges ponctuelles

Le modèle de charges ponctuelles est très utilisé en minéralogie [20]. Il permet de relier l'intensité du champ cristallin octaédrique Δ_o à la distance moyenne $\bar{R}$ entre l'ion de transition et ses ligands [75] :

$$\Delta_o = 10D_q = \frac{5}{3}\frac{q < r^4 >}{\bar{R}^5}, \tag{1.13}$$

où q est la charge effective portée par les ligands, $< r^4 >$ est la valeur moyenne de la puissance quatrième de la distance radiale entre électrons d et le noyau. [7] Cette équation n'est seulement valable que sous les hypothèses suivantes :

- un seul type de ligands est considéré,
- les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles,
- les ligands forment un octaèdre régulier de symétrie O_h, *i.e.*, les distances métal-ligand, ainsi que les angles sont tous égaux.

Ces conditions étant très restrictives, elles limitent l'utilisation du modèle de charges ponctuelles dans sa version exacte. En pratique, sa large utilisation s'appuie sur l'hypothèse que les quantités q et $< r^4 >$ (qui sont reliées à la nature covalente de la liaison métal-ligand) conservent dans le cristal les valeurs de l'ion libre. L'équation simplifiée s'écrit donc :

$$\Delta_o = 10D_q = \frac{cte}{\bar{R}^5_{Cr-O}}, \tag{1.14}$$

Elle offre l'avantage pratique de pouvoir déterminer des corrélations entre la variation du champ cristallin (mesurée en spectroscopie d'absorption optique) et celle de la distance moyenne métal-ligand, lorsque la composition, la pression ou la température varient [74, 119, 121, 122] : il est alors possible de déterminer la valeur de la compressibilité et de l'expansion thermique locales de l'octaèdre. Néanmoins, ceci suppose que la nature de la liaison Cr-O, et par conséquent les paramètres q et $< r^4 >$, sont constants.

1.3.2 Limites du modèle de charges ponctuelles : cas des minéraux chromifères

Selon plusieurs auteurs, la constance du préfacteur électronique $q < r^4 >$ implique la constance du paramètre de Racah, B, qui traduit la répulsion interélectronique $3d$. Pour un même minéral (où l'environnement chimique du Cr est donc constant), des mesures d'absorption optique en fonction de la température et de la pression montrent pourtant des comportements variés : la valeur de B est constante en fonction de la pression pour l'ouvarovite, le spinelle chromifère, le pyrope chromifère et le rubis [122, 118]. En revanche, elle change en fonction de la température pour le pyrope, l'ouvarovite et le rubis, ce qui indique une modification de répulsion entre électrons $3d$ [121] : il faut néanmoins mentionner que la précision obtenue sur B par des mesures en température est nécessairement plus faible qu'en pression, car l'augmentation de T conduit à l'élargissement des bandes d'absorption (vibrations possiblement anisotropes). Les cas favorables à l'utilisation du modèle de charges ponctuelles simplifié ne sont donc pas les plus courants.

Nous avons constaté sur les spectres d'absorption optique que pour les minéraux chromifères de couleur verte, la première bande d'absorption ($^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{2g}(O_h)$) se situe à plus basse

7. $< r^4 > = \int r^2\, dr\, R_2(r)^2\, r^4$ où $R_2(r)$ est la partie radiale des orbitales d [31].

énergie que pour les minéraux de couleur rouge : ceci implique que la valeur du champ cristallin correspondante est plus faible. Si l'hypothèse sur la constance du préfacteur est vérifiée, une distance moyenne $\bar{R}_{Cr-O}$ plus longue doit donc être observée dans un minéral vert, et la variation de la distance Cr-O doit permettre d'expliquer à elle seule la variation de Δ_o.

Dans le cas de la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3, évoqué dans la section précédente, la variation de couleur (du rouge au vert) est due à deux phénomènes [48] : l'utilisation de la spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr a permis de mettre en évidence que la variation de la distance moyenne Cr-O (mesurée sur des poudres) entre α-$Al_{1.93}Cr_{0.07}O_3$ et α-Cr_2O_3 est voisine de 1 %, alors que Δ_o varie de 8 % [48]. La variation du champ cristallin au sein de cette solution solide ne peut donc pas être due uniquement à celle de $\bar{R}_{Cr-O}$: dans ce cas, celle-ci devrait en effet être voisine de 0.03 Å au lieu d'être égale à 0.015 Å.S'il l'on calculait la moyenne comme $< \frac{1}{R_i^5} >$, la variation des distances Cr-O serait en mesure d'expliquer celle du champ cristallin. Par ailleurs, des calculs multiélectroniques ont mis en évidence que le décalage de la position de la fenêtre de transmission dans le visible est due à la variation de Δ_o pour 65 %, les 35 % restants résultant de celle du paramètre de Racah B. La largeur de la fenêtre de transmission est, elle, due principalement à la variation de B : B diminue lorsque la concentration en Cr augmente, ce qui indique que la liaison Cr-O devient plus covalente. L'ensemble de ces résultats converge vers une même conclusion : pour ce système, le préfacteur électronique $q < r^4 >$ ne peut être considéré comme constant dans le modèle, car il est nécessaire de prendre en compte la modification de la liaison chimique pour expliquer la variation du champ cristallin. Le transfert de charge entre le Cr et ses ligands O est probablement différent entre les composés α-$Al_{1.93}Cr_{0.07}O_3$ et α-Cr_2O_3, et il pourrait être responsable en partie de la variation de Δ_o. Ceci semble en accord avec la théorie de Sugano et Peter [114], selon laquelle l'énergie de la transition $^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{2g}(O_h)$ vaut $\Delta_o + 10\xi B$, où ξ 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.

Si l'on compare le rubis α-Al_2O_3:Cr^{3+} (rouge) et l'émeraude $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+} (verte), les distances moyennes Cr-O respectives (déterminées à partir de mesures EXAFS réalisées sur des monocristaux orientés) sont voisines (1.97 Å *vs* 1.97_5 Å) [44]. Cette différence est trop faible pour expliquer à elle seule la variation du champ cristallin entre ces deux cristaux, et la covalence de la liaison Cr-O (plus importante dans le rubis que dans l'émeraude) joue donc probablement un rôle.

Dans le cas des systèmes précédents, il apparaît difficile de considérer les quantités $< r^4 >$ et q comme des constantes dans le modèle de charges ponctuelles, étant donné le rôle que semble jouer la covalence de la liaison Cr-O dans la variation de Δ_o. Il semble donc intéressant d'étudier si ce résultat peut être généralisé à d'autres matériaux contenant du Cr. Par ailleurs, il faut rappeler que le modèle de charges ponctuelles est valable pour une symétrie O_h, une simplification qui peut se révéler grossière pour interpréter la couleur dans la mesure où le Cr se trouve pour les composés précédemment évoqués dans un site de symétrie plus basse.

Nous allons maintenant évoquer deux alternatives à ce modèle, qui permettent de prendre en compte un ou l'ensemble des ingrédients manquants, *i.e.*, l'influence du solide via la liaison chimique Cr-O et la symétrie du site.

1.3.3 Au-delà du modèle de charges ponctuelles

Effet local de la symétrie et de la liaison Cr-O : le modèle de superposition

Le modèle de superposition permet de prendre en compte localement la symétrie du site du Cr et la liaison chimique Cr-O. Néanmoins, comme dans le modèle de charges ponctuelles, on ne

considère que la première sphère de coordination du Cr et les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles. Des calculs réalisés dans la solution solide grossulaire-ouvarovite ont conduit à la proposition d'une équation empirique, permettant de déterminer la distance moyenne Cr-O à partir du paramètre de Racah B, pouvant être obtenu par la spectroscopie d'absorption optique (Eq. 11 de la Ref. [5]). Cette loi a été déterminée en affinant les paramètres du modèle de superposition ($\bar{B}_k$ et t_k) et des paramètres de Racah B et C, à partir d'une série de spectres optiques enregistrés pour différents termes de cette solution et d'un modèle structural obtenu par diffraction des rayons X. Cette procédure, qui est détaillée dans la référence [6], nécessite la connaissance d'une distance R_0 prise comme référence (par exemple, celle dans le pôle pur ouvarovite) mais aussi de certains paramètres électroniques comme l'interaction de couplage spin-orbite. Même si cette méthode nécessite un certain nombre de données expérimentales (absorption optique et diffraction des rayons X) et un traitement lourd, elle présente l'avantage d'établir une relation directe entre la distance Cr-O et B. Néanmoins, cette loi n'est valable que pour la solution solide grossulaire-ouvarovite et ne permet donc pas de rationnaliser les différences de coloration dans les autres solutions solides ou dans les minéraux dilués.

Contribution électrostatique des ions du solide

La méthode exposée ci-après, basée sur des calculs utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT, voir chapitre 3), permet de prendre en compte les effets non-locaux s'exerçant sur la liaison Cr-O et la symétrie du site du Cr. Elle a été utilisée en particulier pour calculer la valeur du champ cristallin *ab initio* dans différents minéraux chromifères dilués (émeraude $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}, rubis α-Al_2O_3:Cr^{3+}, alexandrite $BeAl_2O_4$:Cr^{3+}) [43, 41]. Son principe consiste à calculer le champ électrostatique généré par l'ensemble des ions du cristal se situant en dehors de l'octaèdre CrO_6 et d'étudier l'influence de cette contribution additionnelle sur la séparation des orbitales d. Dans un premier temps, la valeur de $10D_q$ est calculée de façon *ab initio* pour un complexe CrO_6^{9-} isolé dont la géométrie (distances interatomiques, symétrie) est en accord avec les données expérimentales. Dans un deuxième temps, le calcul est réitéré en présence du potentiel électrostatique supplémentaire. L'approximation majeure pour calculer ce potentiel électrostatique concerne la charge des ions dans le solide, qui est prise égale à la valeur nominale (+3 pour Cr/Al, -2 pour O etc). Le seul point commun avec le modèle de charges ponctuelles réside donc dans le fait que le cristal est considéré comme ionique. Les auteurs justifient cette hypothèse par le fait qu'ils considèrent α-Al_2O_3 comme un oxyde fortement ionique.

Les calculs menés sur le rubis, l'émeraude et l'alexandrite montrent que la contribution majoritaire à la valeur de $10D_q$ est produite par les oxygènes premiers voisins du Cr. Néanmoins, la prise en compte de l'environnement à plus longue distance autour du Cr permet d'obtenir un meilleur accord entre la valeur de Δ_o expérimentale et celle calculée, par rapport à un octaèdre CrO_6^{9-} isolé (tableau 1.1). Cette contribution supplémentaire (positive ou négative) est fortement dépendante de la symétrie du site dans lequel se trouve le chrome. Dans un premier temps, il a été montré que dans le rubis, l'existence d'un champ électrique, due à la symétrie C_3, a pour effet d'augmenter la valeur de Δ_o par rapport à celle déterminée pour le complexe isolé. En revanche, dans l'émeraude, ce champ électrique est nul en raison de la symétrie D_3, et le champ cristallin est inférieur à celui calculé pour l'octaèdre CrO_6^{9-} isolé [43]. Plus récemment, le cas du site de symétrie C_i dans l'alexandrite a montré qu'en dépit d'un champ électrique nul, la valeur de Δ_o y est la plus élevée : il est alors nécessaire de regarder en détail la forme du potentiel électrostatique dans des directions particulières, afin de comprendre comment les orbitales d du Cr sont affectées et d'interpréter le signe positif de la contribution additionnelle.

nom	minéral	$\bar{R}_{Cr-O}$	Δ_o (eV) exp	Δ_o (eV) calc
rubis	α-Al_2O_3:Cr^{3+}	1.97	2.24 [103]	2.25 [43]
émeraude	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}	1.97_5	2.0 [20]	1.95 [43]
alexandrite	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+} (site C_i)	1.97	2.53 [41]	2.59 [41]

Table 1.1: Comparaison entre les valeurs de Δ_o expérimentale et calculée.

Cette méthode ne permet certes pas d'établir une relation analytique entre Δ_o et la distance Cr-O, comme dans le modèle de charges ponctuelles, mais elle présente le double avantage par rapport à celui-ci de prendre en compte la symétrie locale du Cr et l'influence du solide. Il semble donc intéressant de considérer le cas d'autres cristaux dilués, dans lesquels le Cr se trouve dans un site de symétrie différente de C_3, D_3 et C_i. Si ce type de calcul est performant pour calculer la valeur de $10D_q$, *i.e.* l'énergie de la première bande d'absorption ($^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{2g}(O_h)$), il n'est en revanche pas en mesure de calculer l'énergie de la deuxième ($^4A_{2g}(O_h) \rightarrow {}^4T_{1g}(O_h)$), ce qui limite l'interprétation de la différence de coloration. Enfin, il n'a pas été appliqué pour le moment au cas des pôles purs comme α-Cr_2O_3, pour lesquels il faudrait envisager de modifier la charge des ions pour tenir compte de la covalence des liaisons [42].

1.4 Structure cristallographique des systèmes étudiés : le spinelle et le grenat

1.4.1 La structure spinelle AB_2O_4

Description

Dans les oxydes de structure spinelle AB_2O_4, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques, respectivement désignés par la notation A et B. La maille unitaire, qui est rhomboédrique, contient deux groupes formulaires AB_2O_4. Pour décrire la structure, on utilise plutôt la plus petite maille cubique, qui contient 32 atomes d'oxygène définissant 32 sites B et 64 sites A. Seuls 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La maille cubique contient donc 8 groupes formulaires AB_2O_4 (56 atomes).

Pour décrire la structure, la maille cubique de paramètre a est divisée en 8 sous-cubes, appelés octants, d'arête $a/2$. La figure 1.9 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites B se situent dans un octant sur deux. Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions de type [111], tandis que les liaisons B-O sont dirigées suivant les directions de type [001]. Selon la direction [001], des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. La figure 1.10 présente une description de la structure faisant apparaître les polyèdres de coordination tétraédrique et octaédrique. Les octaèdres, qui partagent entre eux des arêtes, forment des chaînes dirigées suivant les directions de type [110]. Chacun est lié par sommet à six tétraèdres.

Les sites A sont en général trop petits par rapport au rayon ionique des cations divalents, ce qui produit un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions [111] des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. Le déplacement est mesuré par le paramètre u (qui vaut 3/8 en l'absence de déplacement).

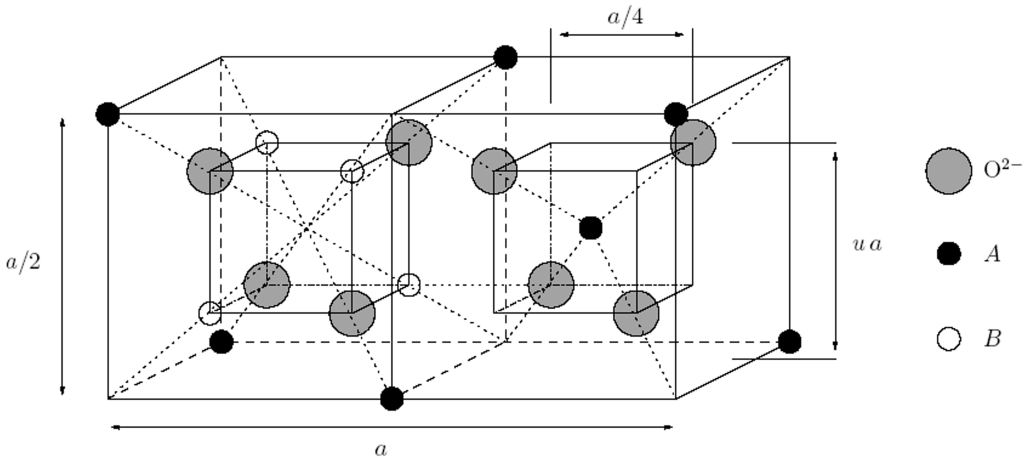

Figure 1.9: Positions des cations et des anions dans deux octants adjacents de la maille cubique du spinelle. La figure est tirée de [16].

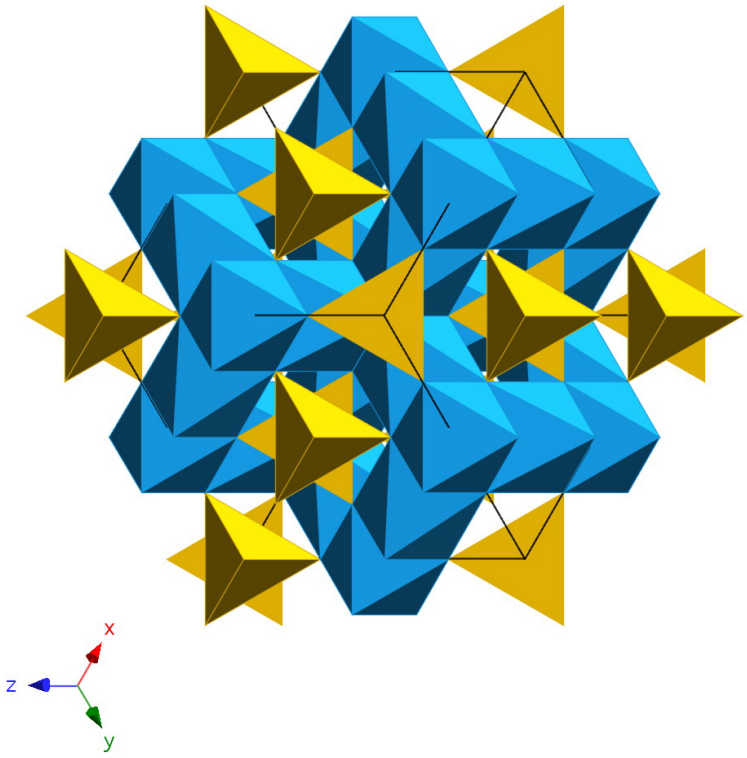

Figure 1.10: Enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure spinelle.

Table 1.2: Coordonnées réduites des atomes, positions de Wyckoff et symétrie ponctuelle de chaque site dans la maille cubique de la structure spinelle (origine n°2).

site	symétrie ponctuelle	position de Wyckoff	x	y	z
A	$4\bar{3}m$	$8a$	1/8	1/8	1/8
B	$\bar{3}m$	$16d$	1/2	1/2	1/2
O	$3m$	$32e$	u	u	u

Table 1.3: Paramètres structuraux (origine n°2) et distances interatomiques (en Å) dans $MgAl_2O_4$ et $MgCr_2O_4$. M désigne l'atome situé en site octaédrique (Al ou Cr).

	$MgAl_2O_4$ [141]	$MgCr_2O_4$ [61]
a (Å)	8.0806	8.333
u	0.2623	0.2612
M-O	1.926	1.995
M-M	2.857	2.946
M-Mg	3.350	3.455

Structure cristallographique

Le minéral spinelle est $(Mg^{2+})_A(Al_2^{3+})_BO_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le groupe d'espace de $MgAl_2O_4$ est le groupe numéro 227 ($Fd\bar{3}m$), qui est décrit dans les tables internationales de cristallographie avec deux origines. Dans le choix n°1, l'origine se trouve en $4\bar{3}m$ (site A) : dans cette description les coordonnées des atomes d'oxygène sont $(u, u, u) \simeq$ (3/8, 3/8, 3/8). Dans le choix n°2, l'origine est en $\bar{3}m$ (site B). Cette description est celle adoptée dans cette thèse : elle est déduite de la première par une translation de (-1/8, -1/8, -1/8) et les coordonnées des atomes d'oxygène sont donc $(u, u, u) \simeq$ (1/4, 1/4, 1/4). Les sites B ont une symétrie ponctuelle $\bar{3}m$ (D_{3d} en notation de Schönflies). Les coordonnées réduites des atomes, la position de Wyckoff et la symétrie ponctuelle de chaque site sont résumées dans le tableau 1.2. Le spinelle $MgAl_2O_4$ et la magnésiochromite $MgCr_2O_4$ sont des spinelles à structure normale (ou directe), les cations divalents Mg^{2+} occupant uniquement des sites de type A. Pour les spinelles naturels, le degré d'inversion (qui quantifie la proportion de cations divalents en sites occupés de type B) est généralement faible. En revanche, il est plus élevé pour les spinelles synthétiques [29, 77, 102]. Pour le spinelle $MgAl_2O_4$, $a = 8.0806$ Å et $u = 0.2623$ [141]. Pour la magnésiochromite $MgCr_2O_4$, $a = 8.333$ Å et $u = 0.2612$ [61]. La valeur de u indique que le site octaédrique est légèrement allongé suivant l'axe trigonal local pour ces deux minéraux. Le tableau 1.3 résume pour ces deux composés les paramètres structuraux et la valeur de certaines distances interatomiques qui seront utiles dans cette thèse.

1.4.2 La structure grenat $X_3Y_2Z_3O_{12}$

Description

Dans les composés de structure grenat $X_3Y_2Z_3O_{12}$, les anions O^{2-} forment un réseau cubique centré, définissant des sites cationiques dodécaédriques, octaédriques et tétraédriques, respectivement désignés par la notation X, Y, Z. Dans la suite de ce manuscrit, on ne considérera

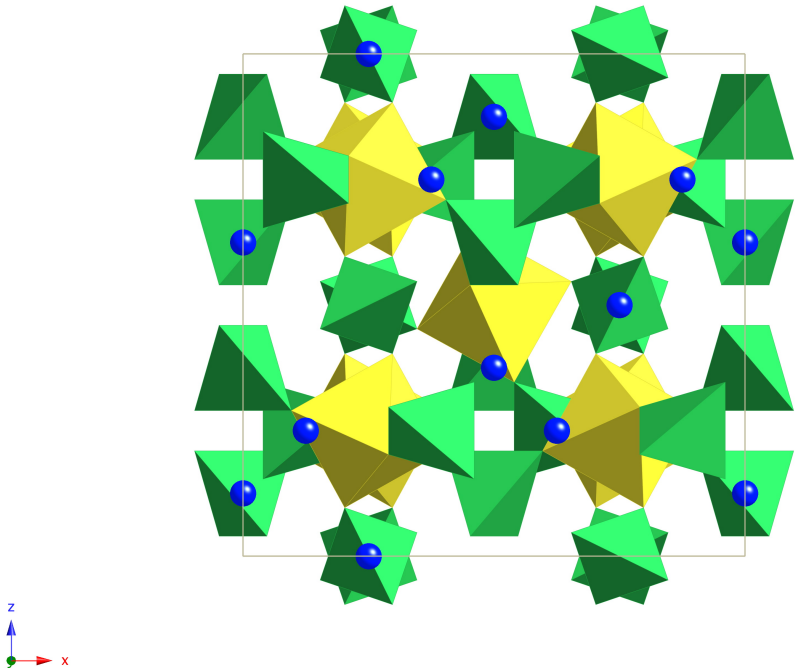

Figure 1.11: Schéma de la structure grenat.

que le cas des grenats silicatés avec Z=Si. Les sites X et Y abritent respectivement des cations divalents et trivalents. La maille cubique contient huit groupes formulaires $X_3Y_2Si_3O_{12}$ (160 atomes). Les grenats sont des nésosilicates dont la structure peut être décrite par un réseau tridimensionnel formé de tétraèdres SiO_4 connectés par sommet à des octaèdres YO_6 (figure 1.11). Les cavités ont la forme de cubes distordus XO_8, appelés dodécaèdres. Chaque tétraèdre partage ses sommets avec quatre octaèdres différents. Chaque octaèdre est lié par sommet à six tétraèdres différents et par arête à six dodécaèdres. Chaque dodécaèdre partage des arêtes avec quatre autres dodécaèdres, quatre octaèdres et deux tétraèdres. Seules deux de ses arêtes ne sont pas partagées.

Appellation des différents pôles purs

Selon la nature des cations divalents et trivalents, on définit toute une famille de minéraux. Les différents grenats sont décomposés à partir de la nature des éléments divalents, dont le principal est le calcium. On distingue ainsi deux groupes :

- les grenats calciques ou ugrandites (Uvarovite GRossulaire ANDradite)
- les grenats alumineux, ou pyralspites (PYRope ALmandin SPessartite)

Le tableau 1.4 résume l'appellation donnée aux grenats les plus courants. Dans cette thèse, nous allons nous intéresser en particulier aux grenats alumineux et aux grenats chromifères. Il existe des grenats naturels dont la composition est proche de celle des pôles purs cités, à l'exception des grenats chromifères $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$, qui doivent être synthétisés sous pression [39, 65].

Table 1.4: Noms donnés aux pôles purs les plus courants des grenats, selon la nature des cations divalents et trivalents respectivement situés en sites X et Y. Les grenats $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ n'ont pas de nom particulier. Ils peuvent être désignés par "Fe-Cr-grenat" et "Mn-Cr-grenat" [39].

site Y / site X	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	type
Al^{3+}	grossulaire	almandin	pyrope	spessartite	grenats alumineux
Fe^{3+}	andradite	sciagite	khoarite	caldérite	grenats ferrifères
Cr^{3+}	ouvarovite	Fe-Cr-grenat	knorringite	Mn-Cr-grenat	grenats chromifères

Table 1.5: Coordonnées réduites des atomes, positions de Wyckoff et symétrie ponctuelle de chaque site dans la maille cubique de la structure grenat.

site	symétrie ponctuelle	position de Wyckoff	x	y	z
X	222	24*c*	1/8	0	1/4
Y	$\bar{3}$	16*a*	0	0	0
Z	$\bar{4}$	24*d*	3/8	0	1/4
O	1	96*h*	*x*	*y*	*z*

Table 1.6: Paramètres structuraux et distances interatomiques (en Å) dans les pôles purs de grenats considérés dans cette thèse. X et Y désignent dans ce tableau les atomes situés respectivement en sites dodécaédrique (Mg ou Ca) et octaédrique (Al ou Cr).

	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ [93]	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ [51]	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ [5]
a (Å)	11.4544	11.847	11.9973
(*x*,*y*,*z*)	(0.03295, 0.05032, 0.65344)	(0.03823, 0.04528, 0.65137)	(0.03917, 0.05032, 0.65344)
Y-O	1.887	1.926	1.994
Y-X	3.201	3.311	3.353
Y-Si	3.201	3.311	3.353
Y-Y	4.960	5.130	5.195

Structure cristallographique

Le groupe d'espace de la structure grenat est le groupe numéro 230 ($Ia\bar{3}d$). Les sites Y ont une symétrie ponctuelle $\bar{3}$ (C_{3i} en notation de Schönflies). Les coordonnées réduites des atomes, la position de Wyckoff et la symétrie ponctuelle de chaque site sont résumées dans le tableau 1.5. Les tableaux 1.6 et 1.7 donnent la valeur des paramètres structuraux et de certaines distances interatomiques pour les différents pôles purs dont la structure sera discutée dans cette thèse.

Table 1.7: Paramètres structuraux et distances interatomiques (en Å) dans les pôles purs de grenats synthétiques considérés dans cette thèse. X et Y désignent dans ce tableau les atomes situés respectivement en sites dodécaédrique (Mg, Fe ou Mn) et octaédrique (Cr).

	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ [88]	$Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$ [92]	$Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ [92]
a (Å)	11.64	11.6720	11.7683
(x,y,z)	(0.0343, 0.0528, 0.656)	(0.03489, 0.05183, 0.6564)	(0.03635, 0.05030, 0.65588)
Y-O	1.958	1.966	1.975
Y-X	3.253	3.262	3.289
Y-Si	3.253	3.262	3.289
Y-Y	5.040	5.054	5.096

Table 1.8: Connectivité des octaèdres AlO_6 dans les différentes structures comparées dans cette thèse.

	$MgAl_2O_4$	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	α-Al_2O_3	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$
par face	–	–	1 AlO_6	–
par arête	6 AlO_6	6 MgO_8	3 AlO_6	3 BeO_4
par sommet	6 MgO_4	6 SiO_4	9 AlO_6	6 SiO_4

1.5 Conclusion : intérêt des systèmes étudiés

Comme on vient de le voir, les trois systèmes d'étude choisis dans cette thèse, par comparaison avec ceux étudiés par E. Gaudry, permettent d'envisager l'influence des paramètres suivants sur les propriétés structurales et électroniques des minéraux substitués par le Cr :

- le système cristallin (cubique pour spinelle et grenats, rhomboédrique pour le corindon, hexagonal pour le béryl)
- la symétrie du site de substitution (D_{3d} pour le spinelle, C_{3i} dans les grenats, C_3 pour le corindon, D_3 pour le béryl.)
- la nature du cation divalent en site X dans le grenat (Mg^{2+} dans le pyrope, Ca^{2+} dans le grossulaire)
- la nature et connectivité des polyèdres de coordination autour de l'octaèdre où a lieu la substitution (tableau 1.8)

Afin de comprendre les mécanismes conduisant à la modification des propriétés structurales et électroniques liées à la présence de chrome dans les cristaux, nous nous sommes intéressés aux termes dilués et aux termes concentrés. L'objectif est de caractériser l'environnement structural et électronique du Cr par des spectroscopies sélectives de cet élément. Ceci est particulièrement important dans le cas des composés dilués, car nous avons rappelé que des techniques comme la diffraction des rayons X donnent une description moyenne des propriétés atomiques (notamment les distances interatomiques). Nous avons par ailleurs souligné dans ce chapitre la nécessité d'obtenir des informations spécifiques sur l'environnement du Cr.

Les méthodes expérimentales et théoriques utilisées au cours de cette thèse font l'objet des chapitres 2 et 3. La composition des différents échantillons étudiés dans cette thèse sera mentionnée au fur et à mesure de la présentation des résultats.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées, dont il me semble nécessaire de rappeler le principe pour faciliter la lecture de ce manuscrit. Les deux premières sections sont dédiées respectivement aux spectroscopies d'absorption des rayons X (XAS) et d'émission des rayons X (XES), qui ont été utilisées au seuil K du chrome. Par ailleurs, comme on va le voir par la suite, nous avons été amenés à synthétiser un grenat n'existant pas à l'état naturel sous forme de pôle pur, la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$: cette synthèse, qui a été réalisée à haute pression et haute température en presse multi-enclumes, fait l'objet de la troisième section. Enfin, dans une quatrième section, je rappelle brièvement le principe de la diffraction des rayons X et de l'affinement de structure par la méthode Rietveld. Par ailleurs, la spectroscopie d'absorption optique a également été utilisée, dans une moindre mesure. Néanmoins, son principe étant plus connu que celui des autres techniques utilisées ici, il fait seulement l'objet d'un bref rappel dans l'annexe A.

2.1 Spectroscopie d'absorption X (XAS)

La spectroscopie XAS a été utilisée au seuil K du Cr afin de déterminer l'environnement électronique et structural autour du Cr, l'élément absorbeur. Il s'agit d'une sonde chimique locale qui renseigne sur l'environnement atomique de celui-ci (*i.e.*, les distances, le désordre structural, la nature et le nombre des atomes voisins présents sur un rayon de 4-5 Å) et sur sa structure électronique (*i.e.*, le degré d'oxydation, l'hybridation intersite/intrasite entre orbitales p et d). Je vais maintenant rappeler brièvement le principe de cette technique. [1]

2.1.1 Principe

La spectroscopie XAS consiste à exciter un électron de cœur par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, où h est la constante de Plank et ν la fréquence du photon. La variation du coefficient d'absorption des rayons X est mesurée en fonction de l'énergie E du rayonnement incident. Cette absorption est régie par la loi de Bouguer [2] qui relie le coefficient d'absorption linéaire μ à l'épaisseur x de l'échantillon et les intensités des faisceaux incidents et transmis (I_0 et I_t, respectivement) :

$$\mu(E)\ x = \ln \frac{I_0}{I_t}. \tag{2.1}$$

1. Pour une présentation plus complète de la spectroscopie XAS et de l'exploitation des spectres, on pourra consulter par exemple les Refs. [1, 123] et [40].

2. dite Loi de Beer-Lambert

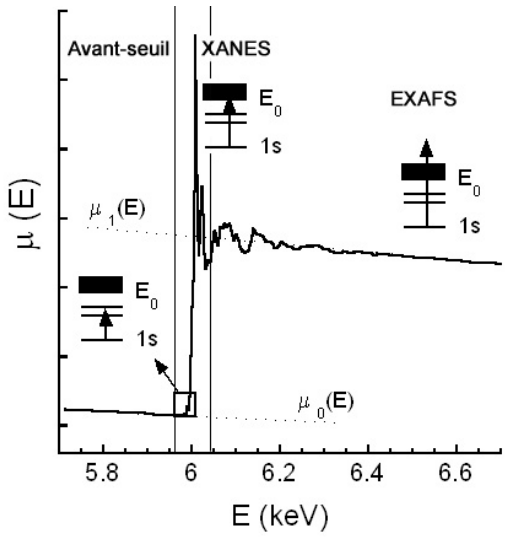

Figure 2.1: Spectre EXAFS enregistré en rendement de fluorescence au seuil K du Cr dans le spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}.

Pour des systèmes où la concentration de l'élément absorbeur est supérieure à quelques pourcents, le mode de détection utilisé est la transmission, et le coefficient d'absorption est calculé à partir de l'équation précédente. En revanche, pour des échantillons où l'élément absorbeur se trouve à l'état dilué, le rendement de fluorescence est proportionnel à $\frac{I_f}{I_0}$, où I_f est l'intensité de fluorescence.

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à l'apparition des structures visibles sur le spectre d'absorption. La figure 2.1 présente un spectre enregistré au seuil K du Cr dans le spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}. Il peut être séparé en trois régions.

- Dans la région avant-seuil, l'énergie du photon incident E est inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 (dont la valeur est proche de 5989 eV pour le seuil K du Cr) et ne permet pas l'excitation des électrons de l'élément étudié. En transmission, le coefficient d'absorption provient des autres éléments de l'échantillon et décroît de façon monotone. En fluorescence, le coefficient d'absorption de l'élément au seuil considéré est proche de 0. Sa valeur, notée $\mu_0(E)$, correspond au fond continu et est considérée comme la ligne de base.
- La région du seuil ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) s'étend jusqu'à environ 60 eV après le seuil [3] et donne des informations sur l'environnement structural et électronique local de l'atome absorbeur. Pour E inférieure mais proche de E_0, l'électron passe de son état fondamental à un état électronique excité. Cette énergie peut être suffisante pour qu'un électron transite vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis, qui sont des états localisés. Ce phénomène peut se traduire par l'apparition d'un pré-seuil (zone encadrée sur la figure 2.1), dont la forme et la position par rapport au seuil donnent des informations sur le degré d'oxydation de l'élément, sa coordinence, la symétrie de son site et sur l'hybridation entre orbitales. Pour $E_0 < E < E_0 + 60$ eV (environ), l'électron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen (distance parcourue sans perte d'énergie) très grand. Le photoélectron est alors impliqué dans de nombreux phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins.
  La comparaison directe entre un spectre XANES et ceux enregistrés pour des références

3. Ceci est une valeur approximative.

(analyse "empreinte digitale" ou "fingerprint") permet d'obtenir des informations simples sur l'environnement structural et électronique de l'atome absorbeur (coordinence, degré d'oxydation). Néanmoins, l'exploitation de la richesse du spectre XANES nécessite la simulation du spectre à partir d'un modèle théorique. Une méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sera présentée dans le chapitre 3.

– La région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspond environ à $E > E_0 + 60$ eV. L'électron de cœur est éjecté vers les états délocalisés du continuum. L'énergie cinétique du photoélectron étant importante et son libre parcours moyen plus faible, il est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins. Le spectre d'absorption présente deux composantes : une fonction lentement décroissante notée $\mu_1(E)$ et une fonction oscillante autour de $\mu_1(E)$. L'onde associée au photoélectron est rétrodiffusée par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central et interfère avec l'onde émergente. Ceci donne lieu aux oscillations EXAFS, dont l'exploitation permet de caractériser la nature et le nombre des voisins de l'atome absorbeur, les distances absorbeur-voisins et le désordre structural au sein d'un échantillon. Ceci est réalisé par ajustement, par rapport au spectre expérimental, du signal EXAFS théorique simulé à partir d'un modèle structural.

2.1.2 Mise en œuvre expérimentale

Des spectres EXAFS et XANES ont été enregistrés au seuil K du Cr sur la ligne BM30b (FAME) de l'ESRF [98], avant le début de ma thèse (en septembre 2003) et au cours de celle-ci (en mai 2008). Par ailleurs, des spectres XANES ont été acquis en février et en juin 2007 sur la ligne ID26 de l'ESRF [49]. Sur cette ligne, nous avons également réalisé des expériences de dépendance angulaire sur le pré-seuil K du Cr pour un monocristal de spinelle : ceci consiste à enregistrer des spectres dans la région du pré-seuil en faisant varier la direction et la polarisation du faisceau incident. Ces expériences seront plus amplement décrites au chapitre 8.

La calibration en énergie du faisceau incident a été réalisée dans les deux cas en utilisant une feuille de Cr métallique (position du 1$^{\text{er}}$ point d'inflexion). L'ensemble des spectres a été enregistré en rendement de fluorescence totale. Pour les échantillons concentrés en Cr (ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ et knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$), il faut mentionner que des pastilles ont tout d'abord été préparées à partir d'environ 10 mg d'échantillon et de 170 mg de cellulose, de façon à enregistrer les spectres en transmission. Néanmoins, l'exploitation de ces données n'ayant pas été possible du fait de leur mauvaise qualité, nous avons utilisé ceux acquis en rendement de fluorescence totale. Des corrections ont été réalisées à l'aide des algorithmes disponibles dans le logiciel Athena [101] afin de s'affranchir des phénomènes d'auto-absorption dus à la concentration élevée de Cr.

2.1.3 Formalisme EXAFS

L'équation EXAFS dans le formalisme d'onde sphérique de diffusion simple s'écrit : [4]

$$\chi(k) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{N_i S_0^2}{kR_i^2} |A_i(k)| \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}) \sin(2kR_i + \Phi_i(k)) \qquad (2.2)$$

avec :

4. Seuls les trajets aller-retour du photoélectron depuis l'atome absorbeur vers chacun de ses voisins sont pris en compte.

- k : module du vecteur d'onde du photoélectron, défini par $k = \sqrt{\frac{(h\nu - E_0)2m_e}{h^2}}$, où m_e est la masse de l'électron, $h\nu$, l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie d'ionisation de l'élément,
- $\chi(k) = \frac{\mu(k)-\mu_1(k)}{\mu(k)-\mu_0(k)}$,
- $|A_i(k)|$: fonction d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome i,
- R_i : distance absorbeur-atome voisin,
- N_i : nombre de voisins de type i,
- σ_i : facteur de Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural (distribution des distances) et de désordre dynamique (agitation thermique),
- $\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoélectron éjecté,
- S_0^2 : facteur de réduction multiélectronique [5]
- $\Phi_i(k)$: fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur.

La fonction sinus traduit l'interférence entre les ondes incidente et rétrodiffusée. Chaque chemin de diffusion simple engendrant une sinusoïde est pris en compte dans le signe somme. La fréquence des oscillations dépend de la distance interatomique R_i ainsi que de la nature des voisins. Leur amplitude est liée au nombre de voisins, à leur nature, à la distance interatomique correspondante, ainsi qu'à la densité électronique de l'élément rétrodiffuseur.

2.1.4 Analyse des données XAS

L'exploitation des spectres d'absorption X nécessite une étape préalable de normalisation (pour le XANES) et d'extraction (pour l'EXAFS). Ce traitement, ainsi que l'ajustement des spectres EXAFS, a été réalisé à l'aide des programmes IFEFFIT (Athena/Artemis [87, 101]) et XAFS [135]. Les étapes principales de la procédure utilisée pour l'EXAFS sont les suivantes :

- traitement des spectres (soustraction de la contribution avant-seuil et normalisation du signal par rapport au saut au seuil)
- extraction des oscillations EXAFS (soustraction d'une fonction spline)
- transformée de Fourier du signal $k^3\chi(k)$ pour un domaine en k
- transformée de Fourier inverse : on sélectionne un ou plusieurs pics sur la partie imaginaire de la transformée de Fourier. La contribution EXAFS d'un nombre limité de chemins de diffusion est ainsi isolée.
- simulation des spectres EXAFS : pour chaque couche atomique, il faut déterminer huit paramètres : N, σ, $\lambda(k)$, S_0^2, $A(k)$, $\Phi(k)$, R et ΔE_0 (qui permet de corriger le décalage éventuel de la position du saut d'absorption).
- les fonctions de phase $\Phi(k)$ et d'amplitude $A(k)$ théoriques sont calculées par le programme FEFF 8 à partir d'un modèle structural [8]. Les valeurs de S_0^2 et de $\lambda(k)$ sont déterminées grâce à une référence (de structure connue), elles doivent être maintenues constantes pour la série de spectres enregistrés dans les mêmes conditions. Il reste donc quatre paramètres à ajuster pour chaque chemin de diffusion simple.

La référence utilisée dans cette thèse est un grenat ouvarovite naturel (de composition voisine de $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$). Les résultats sont présentés en annexe B.

5. Ce facteur permet de prendre en compte la contribution des chocs inélastiques et phénomènes multiélectroniques impliquant des photoélectrons (qui ne participent pas aux oscillations EXAFS, bien que les photons correspondants sont comptabilisés dans l'absorption).

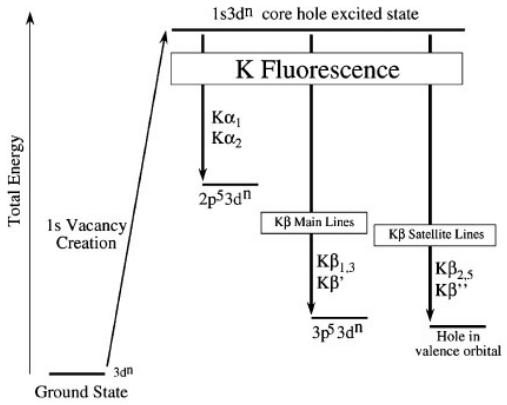

Figure 2.2: Schéma des niveaux électroniques impliqués dans la spectroscopie XES au seuil K. La figure est tirée de [53].

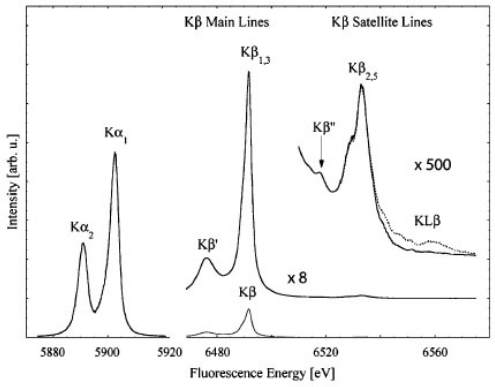

Figure 2.3: Raies de fluorescence pour MnO. La structure KLβ est due à un état final doublement ionisé. La figure est tirée de [53].

2.2 Spectroscopie d'émission des rayons X (XES)

2.2.1 Principe

La spectroscopie XES est une technique qui permet de sonder les états occupés projetés sur l'atome absorbeur. Dans cette thèse, nous avons utilisé la spectroscopie non-résonante (NXES) au seuil K du Cr. Le principe en est le suivant : dans une première étape, lorsque l'énergie du faisceau incident est supérieure à l'énergie du seuil K, un électron $1s$ est promu dans le continuum. Dans un deuxième temps, le trou de cœur est comblé par un électron $2p$ ou $3p$, ce qui entraine l'émission d'un photon de fluorescence : on parle alors d'émission Kα et Kβ, respectivement (figure 2.2). La raie de fluorescence la plus intense est la Kα (transitions $2p \rightarrow 1s$) (figure 2.3). Les raies Kβ principales (K$\beta_{1,3}$ et Kβ'), associées à des transitions $3p \rightarrow 1s$, sont environ huit fois moins intenses. L'intensité des raies satellites K$\beta_{2,5}$ et Kβ'', qui correspondent à des transitions d'un électron de valence vers l'orbitale $1s$, est de 50 à 100 fois plus faible.

La spectroscopie XES est un outil largement utilisé pour caractériser l'environnement électronique de l'atome absorbeur (voir par exemple les références citées dans [28, 27, 53]). Les changements visibles sur les raies d'émission Kα et Kβ, dûs à la modification de l'environnement chimique, proviennent majoritairement de l'interaction d'échange entre le trou dans l'état

final et le spin électronique net de la couche de valence, *i.e.*, le nombre effectif d'électrons $3d$ non-appariés [53]. Néanmoins, ces variations sont différentes pour les raies Kα et Kβ, car l'amplitude des interactions électroniques et du couplage spin-orbite dépend de la nature du trou : la forme de la raie Kβ est dominée par l'interaction d'échange ($3p$-$3d$) tandis que celle du spectre d'émission Kα est déterminée par le couplage spin-orbite sur l'orbitale $2p$. Dans cette thèse, nous avons utilisé uniquement la spectroscopie d'émission Kβ. Nous allons maintenant préciser quelles informations peuvent en être extraites.

2.2.2 Intérêt de l'émission Kβ

Les raies principales d'émission Kβ' et K$\beta_{1,3}$ sont dues à des transitions $3p$-$1s$. Leur séparation provient de l'interaction d'échange entre le trou $3p$ et le spin électonique net des électrons $3d$. Cette interaction est sensible à la densité électronique sur l'ion métallique, *i.e.*, au nombre d'électrons d non appariés. La position du barycentre (ou premier moment) des raies principales est liée au spin effectif des niveaux $3d$: selon plusieurs études menées sur des composés au Fe et au Mn, la position en énergie du premier moment diminue lorsque le spin nominal de l'ion métallique augmente [53]. Par ailleurs, lorsque le degré d'oxydation est constant, on constate qu'elle est également sensible à la nature du ligand : en effet, le spin effectif est différent du spin nominal en raison de la covalence des liaisons entre l'ion métallique et ses ligands [27, 53]. Le degré de covalence est connecté, via le nombre effectif d'électrons $3d$, à l'intensité de l'interaction d'échange : celle-ci peut être quantifiée en simulant les spectres d'émission dans une approche multiélectronique. L'épaulement visible sur la K$\beta_{1,3}$ (voir figure 2.3) est dû à un retournement de spin dans la couche de valence du métal [53] : lors de la transition d'un électron $3p$ vers l'orbitale $1s$, un deuxième électron localisé dans une orbitale $3d$ modifie son orientation de spin en réponse au changement de configuration électronique.

Les raies d'émission satellites Kβ'' et K$\beta_{2,5}$ sont respectivement dues à des transitions dipolaires des orbitales $2s$ et $2p$ des ligands vers l'orbitale $1s$ du Cr, via les orbitales $4p$ du métal [27]. La position relative des raies Kβ'' et K$\beta_{2,5}$ dépend du type de ligand (*i.e.*, de l'énergie du niveau $2s$), tandis que l'intensité de la Kβ'' est sensible à la distance métal-ligand [53].

Dans le cas des minéraux au Cr, nous avons utilisé cette spectroscopie pour tenter de mettre en évidence une modification de la nature de la liaison Cr-O, en fonction de la concentration en Cr au sein des solutions solides d'une part, et en fonction de la composition chimique et de la structure du minéral, d'autre part. Les résultats seront présentés au chapitre 9.

2.2.3 Mise en œuvre expérimentale

Les spectres XES au seuil K du Cr ont été enregistrés sur la ligne ID26 de l'ESRF en janvier et juin 2007. L'énergie d'excitation étant fixée à une valeur située au-dessus du seuil (6100 eV), la fluorescence Kβ a été sélectionnée grâce à un spectromètre utilisant un cristal courbe de Ge (R = 855 mm) d'orientation (333) dans la géométrie de Rowland [53]. Pour chacun des échantillons (voir chapitre 9), deux spectres d'émission ont été enregistrés pour une énergie de fluorescence comprise entre 5920 eV et 5994 eV, par pas de 0.2 eV, en faisant tourner le cristal. Le détecteur utilisé est une photodiode à avalanche (APD). La figure 2.4 présente le dispositif expérimental utilisé.

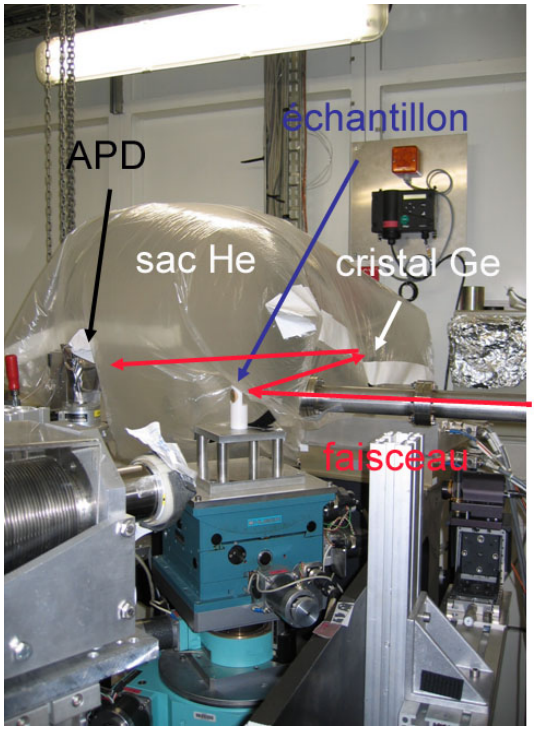

Figure 2.4: Dispositif expérimental utilisé sur la ligne ID26.

2.3 Synthèse à haute pression et haute température en presse multi-enclumes

2.3.1 Objectifs

La synthèse de la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ a été effectuée en novembre 2007 au Bayerisches Geoinstitut (Université de Bayreuth, Allemagne) dans le cadre du programme RITA (Research Infrastructure Transnational Access) de l'Union Européenne. Ces expériences ont été réalisées dans le but de déterminer l'environnement du Cr dans ce pôle pur, dont la structure n'avait pas été jusqu'à présent affinée. Pour cela, nous avons par la suite réalisé l'affinement Rietveld de la structure de la knorringite et enregistré des spectres EXAFS au seuil K du Cr. Pour l'affinement de structure, l'obtention de phases secondaires autres que la knorringite ne présente pas de difficulté particulière, du moment qu'elles sont identifiées. En revanche, pour la spectroscopie EXAFS, la proportion de phases chromifères comme l'eskolaïte α-Cr_2O_3 doit nécessairement être faible, de façon à obtenir des informations fiables sur l'environnement spécifique du Cr dans la knorringite. Par ailleurs, la quantité de produit synthétisé devait être supérieure à quelques milligrammes. Plusieurs protocoles sont disponibles dans la littérature ([65], [105], [119]). Nous avons choisi de suivre celui donné dans la publication la plus récente ([119]) pour deux raisons : tout d'abord, il a permis d'obtenir une phase knorringite pratiquement pure et par ailleurs, il a déjà été mis en œuvre au Bayerisches GeoInstitut.

2.3.2 Description de l'appareillage

Trois synthèses ont été réalisées à haute pression dans la presse multi-enclumes HYMAG 1000 tonnes, qui permet d'atteindre une pression de 25 GPa. L'assemblage 14M a été utilisé : le mélange de départ est placé sous forme de poudre dans une capsule cylindrique de Rhénium,

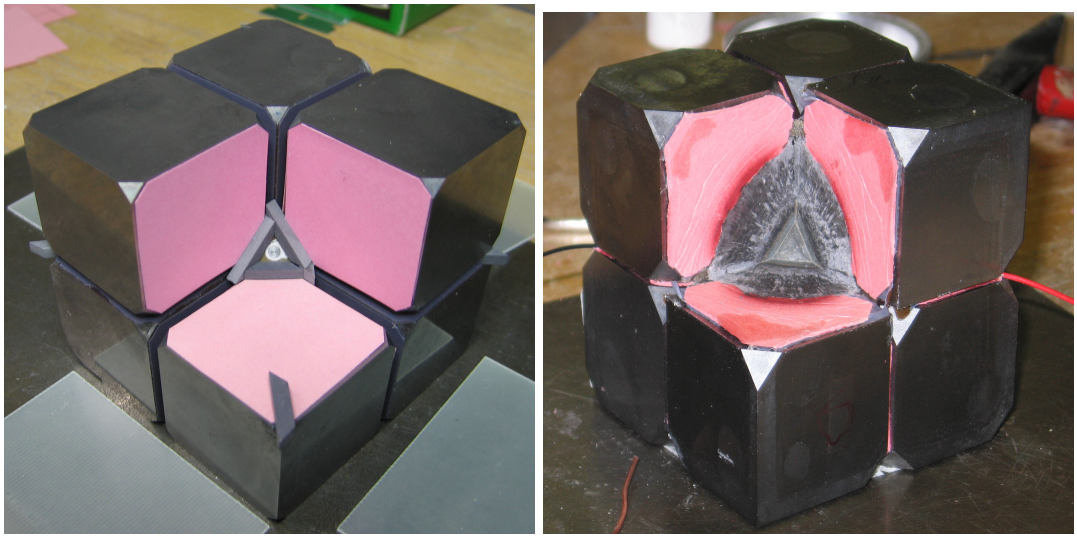

Figure 2.5: Assemblage des cubes et de l'octaèdre avant la synthèse (figure de gauche) et après la synthèse (figure de droite). Les éléments roses sont des morceaux de carton : pour chacun des cubes, ceux-ci sont collés sur les trois faces situées autour de la troncature de forme triangulaire qui en contact avec l'octaèdre. Sur la figure de gauche, on observe les joints (éléments gris) en entier. Sur la figure de droite est visible sur les faces des cubes un dépôt de matière (en gris) provoqué par le fluage des joints lors de la synthèse sous pression.

de diamètre 1.6 mm et de hauteur 2.7 mm, laquelle est disposée dans une cavité creusée dans un octaèdre de MgO, d'arête 14 mm. Celui-ci est ensuite placé au sein d'un assemblage de huit cubes tronqués de carbure de tungstène, munis de joints, qui épousent la forme de l'octaèdre (figure 2.5). L'ensemble est alors placé dans la presse. Ce système permet de générer une pression hydrostatique sur l'échantillon. Le chauffage est réalisé *in situ* grâce à un four de $LaCrO_3$ dont les éléments sont présentés sur la figure 2.6. La température est controllée à $\pm$ 1 °C grâce à un thermocouple $W_{97}Re_3$ / $W_{75}Re_{25}$.

2.3.3 Protocole expérimental

Le matériau de départ est un mélange stoechiométrique (3:1:3) de MgO, α-Cr_2O_3 et SiO_2 amorphe. Ces oxydes ont été préalablement séchés pendant quatre heures dans un four à 1000 °C. Une fois le mélange effectué et finement broyé, il est placé dans la capsule de Re, à laquelle 1 μL d'eau distillée est ajouté. Trois synthèses, dont les conditions de température, de pression et de durée sont données dans le tableau 2.1, ont été réalisées. La pression est donnée avec une incertitude d'environ $\pm$ 0.3 GPa. En fin de synthèse, l'alimentation électrique du four est coupée de façon à provoquer un refroidissement brutal de l'échantillon (avec une vitesse supérieure à 200 °C.s^{-1}.

Les produits des différentes synthèses ont été analysés par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés dans le chapitre 5.

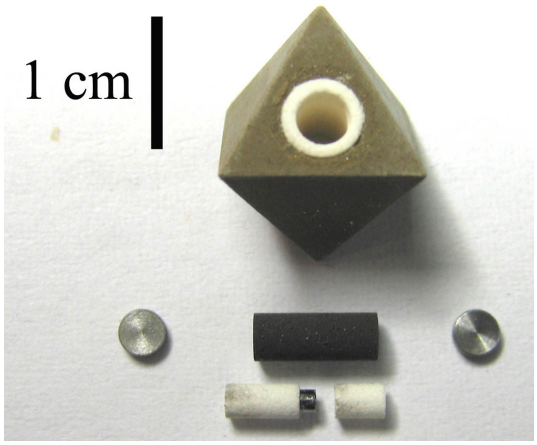

Figure 2.6: Octaèdre de MgO et éléments du four qui seront disposés à l'intérieur de la cavité : rondelles de Molybdène, four de $LaCrO_3$ (en noir), et capsule de Rhenium imbriquée dans un cylindre de MgO (en blanc) servant à isoler celle-ci du four.

numéro de synthèse	échantillon	P (GPa)	T(°C)	durée (h)	couleur
H2731	*knor1*	11	1400	5	vert foncé
H2732	*knor2*	11	1500	5	vert foncé
H2733	*knor3*	14	1600	6	vert foncé

Table 2.1: Conditions expérimentales des trois synthèses réalisées. Le numéro de synthèse est celui du cahier d'expériences du Bayerisches GeoInstitut.

2.4 Diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld

2.4.1 Diffraction sur poudre

La diffraction est une technique dont l'utilisation va de la simple identification des cristaux jusqu'à la détermination de leur structure atomique. Elle permet non seulement d'accéder à des paramètres structuraux (arrangement des atomes, paramètres de maille...) mais fournit également des informations sur la microstructure de l'échantillon (taille et forme des domaines cohérents). Pour étudier des systèmes cristallisés, les rayons X sont les plus employés car leur longueur d'onde est proche de 1 Å, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée.

Bien que la détermination des structures cristallines se fasse préférentiellement à partir de monocristaux, l'étude de matériaux composites et finement divisés peut se faire à partir d'une poudre. De façon simplifiée, les informations contenues dans un diffractogramme de poudre proviennent des angles auxquels sont observés les pics de diffraction, de leur intensité et de leur largeur. La position des pics de diffraction est déterminée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\ sin\theta = n\lambda, \tag{2.3}$$

où n est un entier. Cette loi relie la position du pic repéré par θ à la longueur d'onde λ de rayonnement incident et à la distance d_{hkl} inter-réticulaire pour la famille de plans (hkl). Cette position est uniquement déterminée par les paramètres de maille. L'intensité I_{hkl} diffractée par les plans (hkl), intégrée pour une poudre orientée aléatoirement s'exprime par [112] :

$$I_{hkl} = \frac{1}{2\mu V^2} K m_{hkl} J_{hkl} L_p(\theta_{hkl}) |F_{hkl}|^2 \tag{2.4}$$

avec :

- μ : coefficient d'absorption linéaire du cristal,
- V : volume de la maille,
- K : constante instrumentale,
- m_{hkl} : multiplicité de la raie,
- J_{hkl} : facteur d'orientation préférentielle,
- $L_p(\theta_{hkl})$: facteur de Lorentz-polarisation
- F_{hkl} : facteur de structure.

2.4.2 Principe et intérêt de l'affinement Rietveld

Plusieurs méthodes existent pour extraire des informations d'un diffractogramme de poudre. Une d'entre elles consiste à mesurer les intensités intégrées des réflexions de Bragg, pour remonter ensuite au facteur de structure, ce qui permet de résoudre ou d'affiner la structure du minéral en ajustant les positions atomiques. Cette méthode est efficace pour des structures simples ou à haute symétrie qui conduisent à des diffractogrammes avec un minimum de recouvrement entre les pics, ou encore pour des composés monophasés. Dans le cas de mélanges ou de composés de basse symétrie, le diffractogramme comporte de nombreux pics qui se recouvrent, ce qui rend délicate la décomposition du diffractogramme en réflexions de Bragg et donc la détermination du facteur de structure. Pour l'affinement de la structure de la knorringite, la diffraction ayant été effectuée sur des poudres multiphases, la méthode la plus adaptée est celle de Rietveld [104]. Elle utilise en effet la totalité du diffractogramme et permet d'en extraire un maximum d'informations. La méthode Rietveld repose sur une modélisation théorique du diffractogramme

préparation	source	lieu	durée	λ (Å)	domaine (° 2θ)	pas (° 2θ)
plaque Si	tube de Cu	IMPMC	2×24h	1.5406/1.5444	10-120	0.017
capillaire	tube de Cu	IMPMC	2×40h	1.5406/1.5444	10-120	0.017
CED[a]	synchrotron	ID27[b]	30s	0.3839	4-17	0.017
capillaire	synchrotron	CRISTAL[c]	3h	0.7289	6-60	0.002

Table 2.2: Conditions d'enregistrement des diffractogrammes de la knorringite synthétique. [a] : Cellule Enclumes Diamants, [b] : ligne localisée à l'ESRF, [c] : ligne localisée à SOLEIL.

de poudre. Selon cette approche, chaque intensité au point $2\theta_i$ constitue une donnée et est simulée. La modélisation des formes de raies est donc nécessaire. Le diffractogramme théorique, où chaque raie hkl est représentée par un pic de Dirac d'intensité I_{hkl} (Eq. 2.4), est convolué par une fonction de profil paramétrée. L'affinement Rietveld consiste à ajuster les paramètres structuraux (positions atomiques, facteur d'occupation des sites), les paramètres de maille et les profils de raies grâce à une procédure des moindres carrés, de façon à minimiser la différence entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme expérimental. La quantité minimisée lors de l'affinement est :

$$R_{wp} = \sum_i \frac{(Y_{obs}(\theta_i) - Y_{calc}(\theta_i))^2}{Y_{obs}(\theta_i)}, \tag{2.5}$$

où $Y_{obs}(\theta_i)$ et $Y_{calc}(\theta_i)$ sont respectivement les intensités observée et calculée à l'angle θ_i.

Cette méthode présente un grand intérêt pour l'étude des minéraux finement divisés (naturels ou synthétiques). Un autre intérêt majeur est l'étude de mélange de phases pour lesquels il est alors possible d'obtenir une information quantitative sur la proportion des phases dans l'échantillon, associée à une mesure précise des paramètres de maille et dans les cas favorables à des informations structurales complémentaires (positions atomiques et occupation des sites). Cependant, elle nécessite la connaissance d'un modèle structural de départ proche de la réalité. Elle constitue donc surtout un outil pour l'affinement des structures, plus que leur résolution, la méthode de diffraction sur monocristaux étant la plus adaptée à la résolution de structures cristallines.

Le programme utilisé pour réaliser l'affinement de la structure de la knorringite est XND [13]. Une description détaillée de son utilisation peut être par ailleurs trouvée dans la thèse de G. Morin [84].

2.4.3 Acquisition des données expérimentales

Comme on va le voir dans le chapitre 5, l'obtention de données de qualité suffisante pour réaliser l'affinement structural a nécessité l'enregistrement de diffractogrammes dans différentes conditions expérimentales. Le tableau 2.2 résume les paramètres utilisés lors des différents essais. Le diffractomètre de l'IMPMC est un Xpert Pro MPD (Panalytical). Les différents diffractogrammes obtenus seront présentés dans le chapitre 5.

Chapitre 3

Méthodes théoriques

Dans ce chapitre, je présente les outils théoriques qui ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. La première section est consacrée à l'approche monoélectronique, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode a d'une part été employée pour construire, à partir de calculs de minimisation d'énergie, un modèle structural d'une phase minérale substituée par un atome de Cr, l'objectif est de compléter les informations obtenues par la spectroscopie EXAFS. D'autre part, nous avons effectué le calcul du spectre XANES au seuil K du Cr pour chaque minéral étudié, afin d'évaluer la fiabilité du modèle structural théorique mais aussi d'extraire des données expérimentales un maximum d'informations sur la structure cristallographique et électronique autour du Cr. La deuxième section présente l'approche multiélectronique (ou Ligand Field Multiplet - LFM), que nous avons utilisée pour simuler le pré-seuil K du Cr : en particulier, nous nous sommes intéressés à sa modification lorsque la polarisation et la direction du faisceau incident de rayons X varient (propriétés de dépendance angulaire ou dichroïsme linéaire naturel). Cette méthode, comme on va le voir dans les résultats présentés dans le chapitre 8, permet d'extraire les paramètres de champ cristallin et des informations sur les interactions électroniques. Enfin, la troisième section présente des développements théoriques généraux utilisant les tenseurs sphériques, qui ont été menés de façon à établir un lien entre les propriétés spectroscopiques d'un site cristallographique individuel et celles du cristal (*i.e.*, moyennées sur les sites équivalents de la maille). Ces résultats font l'objet d'un article publié dans *Journal of Physics : Condensed Matter* [17]. Leur application sera mise en œuvre, dans le chapitre 8, pour le calcul des sections efficaces d'absorption quadrupolaire et dipolaire électriques dans le cas du seuil K du Cr dans le spinelle.

3.1 Approche monoélectronique

3.1.1 Principe de la DFT

La DFT est une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons. La détermination des propriétés électroniques de celui-ci revient en principe à calculer la fonction d'onde $\psi(\boldsymbol{r_1}, ..., \boldsymbol{r_N})$ où $\boldsymbol{r_i}$ représente la position de chaque électron i et où $\psi(\boldsymbol{r_1}, ..., \boldsymbol{r_N})$ est solution de l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$. H est l'hamiltonien du système d'électrons en interaction dans un potentiel externe : il est la somme d'un terme d'énergie cinétique T, d'un potentiel d'interaction entre les électrons V_{ee}, et du potentiel externe V_{ext}, qui est dû à l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (considérés comme fixes). La résolution de l'équation de Schrödinger devenant très vite complexe, la DFT constitue une alternative à ce problème. Elle repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn [62], qui

s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe et dont l'état fondamental est non dégénéré : la variable de base du problème est désormais la densité électronique, qui détermine de manière unique le potentiel externe à une constante près. [1] L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité. Sa valeur minimale est obtenue pour la densité électronique correcte de l'état fondamental (principe variationnel).

Kohn et Sham ont eu l'idée de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$) dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction [71]. Les orbitales ψ_i vérifient les équations de Kohn-Sham :

$$(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{\text{eff}})\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \tag{3.1}$$

où V_{eff}, appelé potentiel effectif ou de Kohn-Sham, contient le potentiel externe, la répulsion interélectronique, ainsi qu'un terme d'échange et de corrélation. L'expression des deux premiers termes est connue. En revanche, la formulation exacte du terme d'échange et de corrélation est inconnue. Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham. Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire d'approximer l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, ce qui a pour effet de transformer la DFT, théorie exacte, en une théorie approchée. Deux approximations sont utilisées : celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA). Il existe pour chacune d'elles plusieurs formulations, dont on précisera par la suite celles employées. Dans les codes PARATEC ([96]) et quantum-espresso-PWSCF ([12]) que nous avons utilisés, aucune approximation (de type *muffin-tin* par exemple) n'est faite sur la forme du potentiel. Ils utilisent par ailleurs des conditions aux limites périodiques, qui sont particulièrement adaptées à l'étude de structures cristallines (utilisation du théorème de Bloch). La base utilisée pour développer les orbitales de Kohn-Sham est une base d'ondes planes, dont l'intérêt est de former une base complète et simple (on peut donc en principe obtenir une précision meilleure en augmentant le nombre d'ondes planes dans la base et contrôler la convergence du calcul en variant l'énergie de coupure -*cutoff*- des ondes planes.) Néanmoins, les ondes planes sont mal adaptées à la résolution des équations de Kohn-Sham, car le potentiel et donc les fonctions d'onde varient rapidement près des noyaux atomiques. Il serait donc nécessaire de prendre une base de taille très importante pour décrire correctement leur comportement, ce qui alourdirait considérablement le calcul.

Les pseudopotentiels ont été créés pour contourner ce problème : les électrons sont répartis entre les électrons de valence et ceux de cœur. Les électrons de valence sont ceux des couches électroniques les plus externes et qui interviennent dans la liaison chimique. Les électrons de cœur sont plus proches du noyau et donc peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome. L'idée sous-jacente aux 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 du cœur (*i.e.*, pour un rayon inférieur à une certaine valeur appelée rayon de coupure). Ces pseudopotentiels remplacent le potentiel *all electron* et ont les deux 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 états de valence.
- à l'extérieur de la région du cœur, les fonctions d'onde *pseudo* et *all electron* coïncident.

Il exite deux types de pseudopotentiels : ceux qui conservent la norme de la densité électronique à l'intérieur de la région du cœur (*norm-conserving*), et ceux qui ne la conservent pas (de

1. Inversement, le potentiel externe détermine la densité électronique de l'état fondamental.

type *ultrasofts* [131]). L'intérêt des pseudopotentiels *ultrasofts* par rapport aux *norm-conserving* est de réduire d'avantage le *cutoff* de la base d'ondes planes, mais ils sont plus difficiles à générer.

3.1.2 Paramètres des pseudopotentiels et codes de calcul utilisés

Les systèmes substitués par le Cr (spinelle, pyrope et grossulaire) constituent l'objet d'étude principal de cette thèse. Les calculs ont été réalisés avec le code PARATEC ([96]) dans l'approximation LDA, en utilisant des pseudopotentiels de type Troullier-Martins (*norm-conserving*) dans la formulation de Kleinman-Bylander [70]). Les paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels sont résumés dans le tableau 3.1. Par ailleurs, nous avons mené des calculs préliminaires sur les paires Fe-Ti dans le corindon α-Al_2O_3 : ils ont été effectués avec le code PWSCF ([12]) dans l'approximation GGA, en utilisant des pseudopotentiels *ultrasofts* dans la formulation de Perdew-Burke-Ernzerhof ([95]) pour Fe, Ti et O. Pour Al, un pseudopotentiel de type Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos (*norm-conserving*, [100]) a été utilisé. Les paramètres sont résumés dans le tableau 3.2.

élément	Mg	Al	Si	Ca	Cr	O
états de cœur	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$ $2s$	$1s$
états de valence	$3s$ (1.06) $3p$ (1.06) $3d$ (1.06)	$3s$ (1.06) $3p$ (1.06) $3d$ (1.06)	$3s$ (1.06) $3p$ (1.06) $3d$ (1.06)	$3s$ (0.77) $3s$ (1.06) $3s$ (0.77)	$3s$ (0.53) $3s$ (0.90) $3s$ (0.90)	$2s$ (0.77) $2p$ (0.77)
conf. élec.	$3s^{0.1}3p^{0}3d^{0}$	$3s^{2}3p^{0.3}3d^{0.2}$	$3s^{2}3p^{1.3}3d^{0.2}$	$3s^{2}3p^{6}3d^{0}$	$3s^{2}3p^{6}3d^{3}$	$2s^{2}2p^{3}$
partie locale	d	d	d	d	p	p

Table 3.1: Paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels de type Kleinman-Bylander. Entre parenthèses sont indiqués les rayons de coupure en Å.

élément	Al	Fe	Ti	O
états de cœur	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$ $2s$ $2p$	$1s$
états de valence	$3s$ $3p$ $3d$	$3s$ (1.06) $3p$ (1.06) $3d$ (1.06) $4s$ (1.06) $4p$ (1.06)	$3s$ (0.95) $3p$ (0.95) $3d$ (0.95) $4s$ (0.95)	$2s$ (0.85) $2p$ (0.85)
conf. élec.	$3s^{2}3p^{1}\ 3d^{0}$	$3s^{2}3p^{6}3d^{5.5}4s^{0.4}4p^{0.1}$	$3s^{2}3p^{6}3d^{2}4s^{2}$	$2s^{2}2p^{4}$
partie locale	d	f	f	d

Table 3.2: Paramètres utilisés pour générer les pseudopotentiels Perdew-Burke-Erzenhof. Les pseudopotentiels proviennent du site de PWSCF (www.pwscf.org). Entre parenthèses sont indiqués les rayons de coupure en Å (sauf pour Al, pour lequel la valeur n'est pas précisée dans le fichier).

3.1.3 Calculs de minimisation d'énergie

Parallèlement à la mesure de spectres EXAFS, qui permettent d'obtenir des informations de type radial (distances interatomiques), chimique (nature des voisins) et structural (nombre de voisins et désordre radial), nous avons mené des calculs de minimisation d'énergie pour déterminer l'environnement autour d'une impureté Cr dans les trois systèmes suivants : spinelle $MgAl_2O_4$, pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Ce type de calcul a pour but de construire un modèle théorique pour la structure substituée par le Cr, afin de déterminer l'environnement autour de l'impureté. Son principe est de relaxer un système dopé vers son état fondamental, en minimisant l'énergie totale du système ainsi que les forces interatomiques. Les informations obtenues sont de type radial (distances interatomiques) et angulaire. Elles sont obtenues à plus longue distance qu'en EXAFS, mais il faut mentionner que la composition du système théorique est choisie dans le calcul, ce qui pose une certaine limite : en particulier, il est difficile, voire impossible, de simuler dans le calcul la concentration en Cr et le désordre cristallochimique des échantillons naturels. Par ailleurs, l'étude théorique des pôles purs chromifères n'a pas été abordé dans le cadre de cette thèse : le calcul de leur structure nécessite en effet de décrire les couplages magnétiques entre ions Cr^{3+} et de mieux décrire les corrélations électroniques (en adoptant par exemple une approche DFT + U, où U est le paramètre de Hubbard).

Un calcul de minimisation d'énergie pour un système substitué par une impureté se déroule en trois étapes :

- Tout d'abord, on considère une cellule unitaire de la structure hôte pure (non-substituée, figure 3.1a), dont on calcule la densité de charge de façon autocohérente. La convergence du calcul est estimée en augmentant le *cutoff* de la base d'ondes planes ainsi que le nombre de points k dans la zone de Brillouin. Cette cellule est ensuite relaxée : le paramètre de maille ainsi que les positions interatomiques sont libres de varier pas à pas, de façon à minimiser l'énergie totale, les forces interatomiques et la pression externe s'exerçant sur la cellule.
- On construit une supercellule (ou supermaille) à partir de la cellule unitaire relaxée (figure 3.1b), par exemple en doublant ses dimensions dans une ou plusieurs directions de l'espace.
- Un atome de Cr est substitué dans la supermaille à la place d'un atome de Al (figure 3.1c). Le Cr est légèrement sorti de son site, de façon à ne pas le contraindre à rester dans cette position atomique de haute symétrie. L'ensemble des positions atomiques est ensuite relaxé, tandis que le paramètre de maille est maintenu constant. [2]

La supercellule doit être suffisamment grande de façon à isoler l'impureté lors de l'application des conditions aux limites périodiques. On doit donc obtenir la convergence du calcul en fonction de la taille de la supermaille, de sorte que les interactions fictives entre impuretés de cellules voisines soient négligeables. Cette condition est d'autant plus nécessaire pour le calcul du spectre XANES que la section efficace d'absorption est calculée pour un atome de Cr portant un trou de cœur $1s$. Par ailleurs, la composition de la supermaille (notamment, la concentration en Cr) doit être réaliste par rapport à celle de l'échantillon pour lequel on dispose de données expérimentales. Le tableau 3.3 résume la taille et la composition des supercellules utilisées dans cette thèse.

Le paramètre de maille calculé en LDA/GGA est plus petit/grand que le paramètre de maille expérimental (habituellement, cette incertitude est de l'ordre de 1-2 %). En revanche, les

2. Pour les différents systèmes étudiés dans cette thèse, nous avons vérifié que la pression externe s'exerçant après relaxation sur la supercellule substituée par du chrome est toujours voisine de zéro.

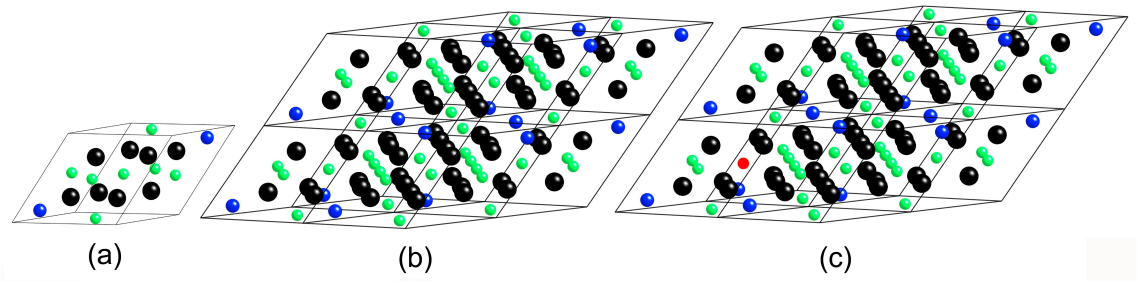

Figure 3.1: Cellule unitaire (a), supercellule non-substituée (b) et substituée par un atome de Cr (atome en rouge) (c).

minéral	spinelle $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}
cellule	rhomboédrique 2×2×2	cubique 1×1×1	cubique 1×1×1
nb d'atomes	112	160	160
composition	1 Cr, 31 Al, 16 Mg 64 O	1 Cr, 15 Al, 24 Mg 24 Si, 96 O	1 Cr, 15 Al, 24 Ca 24 Si, 96 O

Table 3.3: Taille et composition des supermailles substituées utilisées pour les calculs de minimisation d'énergie.

positions atomiques calculées pour la structure hôte non-substituée sont en général en bon accord avec l'expérience (voir par exemple le cas du spinelle, chapitre 4). Afin de comparer les distances interatomiques théoriques aux données expérimentales obtenues en EXAFS, une manière de s'affranchir de l'erreur systématique causée par la fonctionnelle d'échange et de corrélation est de recaler, en fin de calcul (après relaxation de la supercellule substituée), le paramètre de maille à sa valeur expérimentale. Il faut insister sur le fait que ce recalage est dû à l'incertitude sur le paramètre de maille du minéral non-substitué : cette opération, qui est une homothétie, n'affecte pas les coordonnées réduites des atomes, que ce soit pour le système non-substitué ou pour le système substitué. Une deuxième façon de procéder consiste à fixer tout au long du calcul le paramètre de maille de la structure non-substituée à sa valeur expérimentale : la relaxation ne concerne donc que les positions atomiques, et les distances interatomiques calculées peuvent être directement comparées aux données EXAFS. Nous avons choisi dans cette thèse d'adopter la première méthode et de relaxer le paramètre de maille. Cette façon de procéder permet en effet d'accéder à l'énergie totale minimale pour le système, ce qui permet d'envisager de calculer des grandeurs énergétiques. Nous allons voir dans les chapitres 4 et 6 que ces deux méthodes sont relativement équivalentes. Elles fournissent des distances interatomiques très voisines dans le cas du spinelle substitué par le Cr, mais légèrement différentes dans le cas du grossulaire substitué : pour ce système, qui contient 160 atomes, les forces interatomiques sont en effet moins bien minimisées si une pression extérieure s'exerce sur la cellule. Il semble donc plus raisonnable dans ce cas de partir d'une cellule dont le paramètre de maille est relaxé.

L'ensemble des calculs a été effectué en utilisant la polarisation de spin (approximation LSDA ou σ-GGA) : le fait d'imposer d'imposer une valeur S_z à la supercellule (déterminée par la configuration nominale de l'ion en substitution, par exemple S_z=3/2 pour l'ion Cr^{3+}) permet de calculer une densité de charge pour le spin minoritaire et pour le spin minoritaire. Au-delà du fait que la polarisation de spin est nécessaire pour simuler l'état de spin de l'impureté dans

le calcul, nous allons voir dans le chapitre 8 qu'elle permet d'interpréter l'origine de certaines transitions électroniques sur le spectre XANES dans la région du pré-seuil.

3.1.4 Calculs de spectres XANES au seuil K du Cr

Dans une approche monoélectronique reposant sur la DFT dans l'approximation de la densité locale, la section efficace d'absorption des rayons X s'exprime par la Règle d'or :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{i,f} \langle\psi_f|\hat{O}|\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \tag{3.2}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie des photons incidents, $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ ($\sim \frac{1}{137}$ en unité S.I), la constante de structure fine, $\hat{O}$ l'opérateur de transition (dipolaire ou quadrupolaire électrique) couplant les états initial $|\psi_i\rangle$ et final $|\psi_f\rangle$, d'énergie respective E_i et E_f. ψ_i et ψ_f sont des fonctions d'onde monoélectroniques (orbitales de Kohn-Sham). Le calcul de la fonction ψ_i ne pose pas de problème particulier, car il s'agit d'une orbitale de cœur pouvant être calculée en considérant l'atome absorbeur isolé. Les fonctions d'onde ψ_f sont calculées (de façon autocohérente, ici) en résolvant les équations de Kohn-Sham pour un système qui inclut un trou de cœur sur le Cr absorbeur.

L'utilisation de pseudopotentiels pose *a priori* un sérieux problème, puisqu'on ne peut pas avoir accès aux grandeurs dépendant des fonctions d'onde dans la région du cœur (les électrons de cœur ont été volontairement omis dans leur génération). Avant d'effectuer le calcul des états finals, il est donc nécessaire de reconstruire les fonctions d'onde *all-electron* à partir des fonctions d'onde pseudisées. Pour cela, on utilise la méthode PAW (*Projected Augmented Waves*) développée par Blöchl, qui fait intervenir un opérateur linéaire appliqué à la fonction pseudisée. Celui-ci s'exprime en fonction de projecteurs, définis sur des "régions d'augmentation" centrées sur les sites atomiques. Il est alors possible d'exprimer la section efficace en fonction des pseudo-fonctions d'onde dans l'état final et d'une fonction issue de la reconstruction. Cette méthode est largement détaillée dans les références [22] et [115].

Une deuxième difficulté est causée par l'emploi de la supercellule. Le calcul de spectres XANES exigeant de calculer beaucoup d'états vides, la taille du système doit nécessairement être limitée, en raison du coût en temps de calcul : ceci va à l'encontre de l'utilisation d'une supercellule, que nous avons justifiée précédemment par la nécessité de limiter les interactions entre trous de cœur voisins lors de l'application des conditions aux limites périodiques. Pour contourner ce problème, la méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly est employée. Elle utilise le formalisme de Green pour réécrire la section efficace d'absorption sous la forme d'une fraction continue, faisant intervenir des coefficients (a_i, b_i). Ceux-ci sont construits par une relation de récurrence, qui s'exprime en fonction de vecteurs $|u_i\rangle$ formant la base dite de Lanczos, dans laquelle le pseudo-hamiltonien a une forme tridiagonale symétrique. Le détail de cette méthode peut être trouvé dans les références [22] et [115].

Le calcul de la section efficace est effectué en deux étapes dans le code PARATEC : tout d'abord, on calcule la densité de charge de façon autocohérente pour la supercellule contenant un atome absorbeur qui porte un trou de cœur $1s$. Ensuite, la section efficace d'absorption est calculée pour un opérateur de transition dipolaire ou quadrupolaire électrique. Cette étape consiste à évaluer les coefficients a_i et b_i issus de la construction de la base de Lanczos. Le calcul est considéré comme convergé si les opérations suivantes n'ont pas d'effet sur le spectre :

- augmentation de la taille de la supercellule,
- augmentation du *cutoff* de la base d'ondes planes,

– ajout de vecteurs dans la base de Lanczos,
– ajout de points k dans la zone de Brillouin.

La fraction continue comprend un paramètre d'élargissement γ, ce qui est équivalent à utiliser une convolution par une lorentzienne $L(E) = \frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2+(E-E_0)^2)}$, de largeur à mi-hauteur $\Gamma = 2\gamma$. Le paramètre γ peut être choisi égal à une constante (0.54 eV pour le Cr [72]), qui est déterminée par la durée de vie du trou $1s$. Il est également possible de considérer une variation linéaire par morceaux en fonction de l'énergie, afin de tenir compte des deux modes d'amortissement du libre parcours moyen du photoélectron. Pour le Cr, cette dépendance est donnée dans la référence [47]. Enfin, le spectre est renormalisé en intensité et recalé en énergie par rapport au spectre expérimental.

3.1.5 Approche DFT + U

Principe

Les approches DFT-LSDA ou σ-GGA se révèlent insuffisantes pour décrire la structure électronique de systèmes fortement corrélés (habituellement, les systèmes possédant des couches de valence d ou f partiellement remplies). On peut citer par exemple le cas des oxydes de métaux de transition, comme NiO ou MnO [124], qui sont décrits théoriquement comme des métaux, en dépit de leur comportement isolant. L'origine de ce désaccord est dû à une mauvaise description des corrélations électroniques, qui entraîne une délocalisation des électrons d ou f sur l'ensemble du solide : l'utilisation du paramètre de Hubbard, U, peut permettre de les localiser sur les centres métalliques. Ce paramètre correspond à la répulsion Coulombienne "*on-site*".

Un moyen de comprendre la signification de U est donné dans la référence [25] et de façon détaillée dans la thèse de M. Cococcioni. J'en résume ici les points importants. On considère un système constitué d'un atome en contact avec un réservoir d'électrons, avec lequel il peut échanger un nombre entier de particules. L'énergie du système, pour la situation intermédiaire correspondant à un nombre fractionnaire $n = N + \omega$ d'électrons (avec $0 \leq \omega \leq 1$), s'exprime comme une combinaison linéaire : $E_n = (1-\omega)E_N + \omega\ E_{N+1}$. Si la DFT exacte peut calculer correctement cette énergie, cela n'est pas le cas en LDA ou en GGA (figure 3.2) : on observe que l'énergie totale E du système est incorrecte pour les occupations fractionnaires. L'objectif du paramètre de Hubbard est de soustraire la contribution non-linéaire, qui n'a pas de signification physique, et dont l'origine est interprétée comme provenant du traitement incorrect de l'auto-interaction des orbitales de Kohn-Sham partiellement occupées : le potentiel effectif (Eq. 3.1) et l'énergie ϵ_i, dépendent en effet de l'occupation f_i de l'orbitale ψ_i. La correction a pour but d'obtenir : $\frac{\partial^2 E}{\partial f_i^2} = 0$.

La première formulation de l'approche LDA + U a été donnée par Anisimov *et al.* [7]. Plus récemment, les travaux de Pickett [97] et Cococcioni [25] ont permis de calculer U comme une réponse intrinsèque du système à une perturbation (théorie de la réponse linéaire), qui consiste ici à modifier les occupations des niveaux d (ou f).

Calcul du paramètre de Hubbard U

Considérons un atome I, pour lequel on veut calculer le paramètre du Hubbard. Il est nécessaire de définir la matrice des occupations selon [25] :

$$n^{I\sigma}_{mm'} = \sum_{\boldsymbol{k},v} f^{\sigma}_{\boldsymbol{k},v} \langle \psi^{\sigma}_{\boldsymbol{k},v} | P^{I}_{mm'} | \psi^{\sigma}_{\boldsymbol{k},v} \rangle, \tag{3.3}$$

où $\psi^{\sigma}_{\boldsymbol{k},v}$ est la fonction d'onde électronique de Kohn-Sham, pour le spin σ, d'occupation $f^{\sigma}_{\boldsymbol{k},v}$. $P^{I}_{mm'}$ est un projecteur défini par :

$$P^{I}_{mm'} = |\phi^{I}_{m}\rangle\langle\phi^{I}_{m'}|, \tag{3.4}$$

où $|\phi^{I}_{m}\rangle$ est l'orbitale atomique de valence $|l,m\rangle$ sur le site I. On pose alors : $n_I = \sum_{\sigma,m} n^{I\sigma}_{mm}$.

Les occupations $n^{I\sigma}_{mm'}$ sont contraintes de varier par l'application d'un potentiel $V_{\text{cont}} = V_{\text{eff}} + \alpha_I P^I$ (où α_I est un multiplicateur de Lagrange et $P^I = \sum_m P^I_{mm}$). On calcule alors $\frac{\partial^2 E}{\partial (n_I)^2}$. Néanmoins, si l'on perturbe de la même façon un système d'électrons non-interagissant (noté KS, comme Kohn-Sham), on trouve $\frac{\partial^2 E^{KS}}{\partial (n_I)^2} \neq 0$. Cette contribution ne provenant pas de l'interaction électron-électron, elle doit donc être soustraite de la réponse calculée pour le système interagissant. On définit alors : $U = \frac{\partial^2 E}{\partial (n_I)^2} - \frac{\partial^2 E^{KS}}{\partial (n_I)^2}$.

On introduit les matrices de susceptibilité $\chi_{IJ} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J}$ pour le système interagissant et $\chi^0_{IJ} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha^{KS}_J}$ pour le système non-interagissant. Ces termes expriment la fluctuation des occupations des orbitales sur le site I suite à une perturbation effectuée sur le site J. On peut considérer les termes non-diagonaux comme négligeables et U s'exprime (grâce à une transformation de Legendre) comme suit : $U = \frac{\partial \alpha^{KS}_I}{\partial n_I} - \frac{\partial \alpha_I}{\partial n_I} = ((\chi^0)^{-1} - (\chi)^{-1})_{II}$.

En pratique, le calcul de U (par exemple, sur les orbitales d d'un ion de transition) se déroule de la façon suivante :

- On calcule tout d'abord la valeur des occupations non-contraintes : ceci peut être effectué en réalisant un calcul LDA+U avec une valeur quasi-nulle (10^{-10} eV) pour U.
- On calcule ensuite la valeur des occupations contraintes, U étant toujours fixé à 10^{-10} eV, pour chaque valeur de α_I choisie (-0.1, -0.05, -0.02, 0, 0.02, 0.05, 0.1 par exemple). Pour $\alpha_I = 0$, on doit retrouver la valeur des occupations non contraintes. Pour chaque valeur de α_I, les occupations pour le système non-interagissant sont lues à la fin de la 1re itération du cycle autocohérent (*i.e.*, avant que le potentiel ne soit recalculé). Les occupations pour le système interagissant sont obtenues à la dernière itération du cycle autocohérent (*i.e.*, lorsque la perturbation a été écrantée par les interactions électron-électron). Il faut insister sur le fait que n_I est la somme des occupations individuelles calculées pour les dix

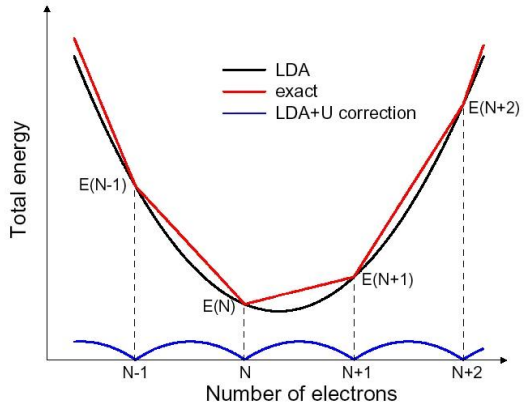

Figure 3.2: Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre d'électrons pour un système constitué d'un atome en contact avec un réservoir d'électrons. La figure est tirée de [25].

spinorbitales d. Les occupations individuelles ne doivent pas être considérées séparément, car la base d'orbitales atomiques choisie est celle dans laquelle la matrice d'occupation est diagonale.

– Enfin, on calcule $\frac{\partial \alpha_I^{KS}}{\partial n_I}$, $\frac{\partial \alpha_I}{\partial n_I}$ et U.

Procédure autocohérente

Lorsque l'état fondamental calculé en DFT et celui calculé en DFT+U sont très différents (par exemple, isolant *vs* métallique), on peut opposer l'argument que la valeur de U doit être recalculée à partir de l'état fondamental calculé en DFT+U. Kulik *et al.* ont développé une approche permettant de calculer U de façon autocohérente, dont le principe est le suivant [73]. On effectue une série de calculs DFT + U, pour des valeurs de U différentes fixées dans le fichier d'input (U_{in}). Pour chacune d'elle, on détermine la valeur de U par la méthode de la réponse linéaire précédemment présentée (U_{out}) : on obtient ainsi un couple de valeurs (U_{in}, U_{out}). La relation théorique entre U_{in} et U_{out} est affine : $U_{out} = U_{scf} - \frac{U_{in}}{m}$, où m est interprétée comme une dégénérescence effective des orbitales dont la population est changée lors de la perturbation, et U_{scf} est la valeur de U recherchée (*i.e.*, déterminée de façon autocohérente). La figure 3.3 montre que cette relation n'est pas affine dans le cas de l'état fondamental de Fe_2. La valeur de U_{scf} est celle de U_{out} extrapolée pour $U_{in} = 0$ et appelée U_0 : cette valeur est donc différente de celle déterminée directement pour $U_{in} = 0$. Pour les calculs menés dans cette thèse sur le Fe et le Ti en substitution dans α-Al_2O_3 (voir chapitre 9), nous avons constaté systématiquement que $U_{scf} = U_0$.

3.1.6 Fonctionnelle de pénalité

La fonctionnelle de pénalité est utile pour localiser des électrons sur un centre particulier, en contraignant les occupations des orbitales de celui-ci. Son utilisation étant plus lourde que celle de U, elle doit être utilisée lorsque l'ajout de paramètre de Hubbard s'est révélé insuffisant. La formulation la plus récente a été développée par Sit *et al.* [110], dans le but d'étudier le transfert de charge intervalent Fe^{2+}-Fe^{3+} en solution : en DFT, l'électron supplémentaire est scindé sur les deux centres métalliques. Une approche DFT+U nécessiterait une valeur de U proche de 11 eV, ce qui conduirait à une simulation incorrecte de l'hybridation entre le Fe et les molécules d'eau [110]. La fonctionnelle de pénalité a donc pour but d'introduire une pénalité sur les états fondamentaux calculés donnant des occupations fractionnaires sur les centres métalliques. Son

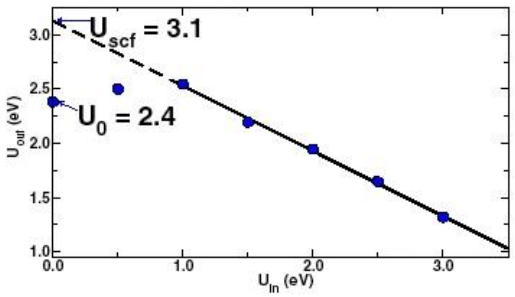

Figure 3.3: Réponse linaire U_{out} calculée à partir de l'approche GGA+U_{in} pour l'état fondamental de Fe_2. U_0 est la valeur de U_{out} calculée pour $U_{in} = 0$. La figure est tirée de [73].

expression est la suivante :

$$E[\psi_i] \rightarrow E[\psi_i] + \sum_I \frac{P^I}{\sigma_I\sqrt{2\pi}} \int_{f_0^I - f_{\psi_i}^I}^{-\infty} exp(-\frac{x^2}{2\sigma_I^2})dx, \tag{3.5}$$

où $f_{\psi_i}^I$ est la valeur propre la plus élevée de la matrice d'occupation pour le spin minoritaire de l'ion I et f_0^I sa valeur de contrainte (cible). Pour déterminer les paramètres optimaux (P^I et σ_I) permettant de contraindre les occupations, on effectue un premier calcul pour un ion isolé (Fe^{2+} puis Fe^{3+}) et on calcule les valeurs des occupations. On détermine ensuite les valeurs de P^I et σ_I pour lesquelles on obtient des occupations similaires sur les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, pour le système où les deux centres métalliques sont voisins : dans le cas du couplage Fe^{2+}-Fe^{3+}, les occupations des ions $3d$ ont été contraintes avec succès. L'énergie du transfert de charge calculée est en bon accord avec la valeur expérimentale [110].

3.2 Approche multiélectronique

Dans le cas des systèmes où les interactions multiélectroniques sont importantes, l'approche monoélectronique se révèle insuffisante pour calculer les spectres d'absorption X. La théorie des multiplets (ou Ligand Field Multiplet Theory, LFM), dont l'application aux spectroscopies de cœur a été réalisée par Theo Thole, fournit de meilleurs résultats dans le cas d'une absorption vers un état localisé. Au départ, cette théorie a été utilisée pour calculer les spectres d'absorption aux seuils $M_{4,5}$ des terres rares (absorption $3d \rightarrow 4f$) et aux seuils $L_{2,3}$ des éléments de transition (absorption $2p \rightarrow 3d$). La théorie de multiplets peut également être appliquée au cas des pré-seuils K des éléments de transition $3d$ (absorption $1s \rightarrow 3d$). De tels calculs ont été menés pour le Cr^{3+} dans le corindon α-Al_2O_3 (système rhomboédrique) par E. Gaudry [44]. Dans cette section, nous rappelons les principes généraux de la théorie des multiplets et du calcul de la section efficace d'absorption pour un élément $3d$. Nous présentons ensuite le calcul de la section efficace d'absorption quadrupolaire électrique pour l'ion Cr^{3+} dans un composé cubique, le spinelle. Le code de calcul, développé par T. Thole [125], utilise le formalisme de Butler et Cowan [21, 26].

3.2.1 Principe

Approche monoélectronique *vs* approche multiélectronique

L'approche multiélectronique se distingue de l'approche monoélectronique par différents aspects.
Tout d'abord, contrairement au modèle *ab-initio*, le modèle des multiplets est semi-empirique : les calculs multiplets nécessitent l'ajustement d'un certain nombre de paramètres par comparaison des spectres simulés aux spectres expérimentaux : ces paramètres sont la valeur du champ cristallin, le type et l'intensité de la distorsion de site, la valeur du couplage spin-orbite et celle du facteur de réduction des intégrales de Slater (lié à l'existence de la liaison chimique). Il est donc possible d'extraire des calculs multiplets, de façon quantitative, un certain nombre de paramètres, qui sont tous des intégrales radiales d'opérateurs, comme on va le voir par la suite.

Par ailleurs, dans la théorie des multiplets, l'ion absorbeur est considéré avec l'ensemble de ses électrons, à la fois dans l'état fondamental et dans l'état excité, contrairement aux calculs monoélectroniques où seuls les électrons de valence interviennent explicitement. Pour les transitions quadrupolaires électriques visibles dans le pré-seuil K du Cr^{3+}, les configurations électroniques

sont donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ et $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$. Toutes les interactions interélectroniques sont prises en compte dans l'état initial et dans l'état final, de même que l'interaction électron-trou. On peut aussi envisager des interactions de configurations dans un modèle d'hybridation afin de mieux rendre compte de la nature de la liaison chimique entre l'ion et ses ligands. Ce modèle est développé dans la thèse de M-A. Arrio mais ne sera pas utilisé ici.

Enfin, dans le calcul multiélectronique, la structure cristalline n'est pas considérée dans sa globalité : seuls le champ cristallin et la symétrie [3] du site dans lequel se trouve l'ion absorbeur sont pris en compte.

Section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption pour les transitions des états initiaux $|i\rangle$ vers les états finals $|f\rangle$ est donnée par la Règle d'or :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_{i,f} \frac{1}{d_i} |\langle f|\hat{O}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \tag{3.6}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie des photons incidents, $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ ($\sim \frac{1}{137}$ en unité S.I), la constante de structure fine, et d_i la dégénérescence de l'état $|i\rangle$.

La probabilité de transition d'un état $|i\rangle$, d'énergie E_i dégénéré d_i fois, vers un état $|f\rangle$ d'énergie E_f est proportionnelle à $|\langle f|\hat{O}|i\rangle|^2$, où $\hat{O}$ est l'opérateur de transition qui rend compte de l'interaction rayonnement-matière. Dans le cas de transitions $1s \rightarrow 3d$, $\hat{O}$ s'écrit : $\hat{O} = \frac{ik}{2}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}.\boldsymbol{r})(\hat{\boldsymbol{k}}.\boldsymbol{r})$ où $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ et $\hat{\boldsymbol{k}}$ sont respectivement la polarisation et le vecteur d'onde des rayons X. Ils seront ici considérés comme des vecteurs unitaires.

La section efficace d'absorption s'exprime donc comme une somme de probabilités de transitions discrètes. Ces transitions sont élargies en raison de la durée de vie du trou $1s$ et de la résolution instrumentale de la ligne de lumière. A T = 0 K, seul l'état de plus basse énergie (éventuellement dégénéré) contribue à la section efficace. A T > 0 K, la contribution relative des différents états $|i\rangle$ accessibles est régie par la loi de Boltzmann et prise en compte dans le calcul multiplets.

Principe du calcul des états multiélectroniques $|i\rangle$ et $|f\rangle$

Pour calculer les états multiélectroniques, on résout l'équation de Schrödinger pour l'ion à N électrons, dans sa configuration initiale et dans sa configuration finale : $H_{ion}\ \psi = E\ \psi$, où H_{ion} est l'hamiltonien du système pour la configuration choisie, E et ψ l'énergie propre et la fonction propre. L'hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$H_{ion} = H_{cin} + H_{e^- - N} + H_{e^- - e^-} + H_{SO} + H_Z + H_{cristal} \tag{3.7}$$

H_{cin} est l'énergie cinétique des électrons, $H_{e^- - N}$ l'interaction coulombienne électron-noyau, $H_{e^- - e^-}$ l'interaction coulombienne électron-électron, H_{SO} est l'interaction de couplage spin-orbite, H_Z est l'hamiltonien de l'effet Zeeman, qui traduit l'interaction d'un champ magnétique avec le moment magnétique de l'atome, et $H_{cristal}$ est l'hamiltonien de champ cristallin, qui prend en compte l'environnement local autour de l'atome absorbeur.

3. Celle-ci impose la symétrie de l'hamiltonien du système et des fonctions d'onde des états initial et final.

La théorie des multiplets utilise le formalisme des tenseurs sphériques, afin d'utiliser au maximum les analogies avec les harmoniques sphériques et le théorème de Wigner-Eckart. Les différents termes de l'hamiltonien sont exprimés sous forme de tenseurs sphériques $T_q^{(k)}$, qui se transforment par rotation comme les harmoniques sphériques Y_ℓ^m (ℓ est analogue à k, m est analogue à q). Pour trouver les états propres, on choisit une base de fonctions $|\psi\rangle$ adaptées, c'est-à-dire de même symétrie que l'hamiltonien, puis on calcule les éléments de matrice du type $\langle\psi|\mathrm{T}_q^{(k)}|\psi'\rangle$. La matrice obtenue est diagonalisée afin de trouver les valeurs et états propres, pour la configuration initiale et la configuration finale. Pour la configuration initiale, on peut alors déterminer l'état de plus basse énergie, qui est l'état recherché $|i\rangle$.

L'énergie cinétique totale des électrons et l'interaction coulombienne électrons-noyau ne contribuent qu'à l'énergie moyenne de la configuration. On tire parti de la symétrie sphérique des interactions interélectroniques et du couplage spin-orbite pour évaluer les éléments de matrice correspondants dans le groupe des rotations de la sphère, SO_3. Les fonctions de base adaptées dans les états initial et final sont les fonctions $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ (où $\mathcal{J}$, $\mathcal{M}$ sont les valeurs propres des opérateurs J^2 et J_z, l'axe z étant pris comme axe de quantification, et α désigne les autres nombres quantiques nécessaires pour étiqueter les fonctions de base). Les $2\mathcal{J}+1$ fonctions $[|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle]_{-\mathcal{J}\leq\mathcal{M}\leq\mathcal{J}}$ forment une base de la représentation irréductible de dimension $2\mathcal{J}+1$ de SO_3, notée $\mathcal{J}(\mathrm{SO}_3)$.

L'évaluation des éléments de matrice $\langle\ \alpha\ \mathcal{J}\ \mathcal{M}\ |\mathrm{T}_q^{(k)}|\alpha'\ \mathcal{J}'\mathcal{M}'\rangle$ fait appel au théorème de Wigner-Eckart dans sa forme générale :

$$\langle\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}|\mathcal{T}_{\mathrm{q}}^{(\mathrm{k})}|\alpha'\mathcal{J}'\mathcal{M}'\rangle = (-1)^{\mathcal{J}-\mathcal{M}}\begin{pmatrix}\mathcal{J} & \mathrm{k} & \mathcal{J}'\\ -\mathcal{M} & \mathrm{q} & \mathcal{M}'\end{pmatrix}\langle\alpha\mathcal{J}||\mathcal{T}^{(\mathrm{k})}||\alpha'\mathcal{J}'\rangle.$$

$\langle\ \alpha\ \mathcal{J}\ ||\mathrm{T}^{(k)}||\alpha'\ \mathcal{J}'\rangle$ est appelé élément de matrice réduit, et $\begin{pmatrix}\mathcal{J} & \mathrm{k} & \mathcal{J}'\\ -\mathcal{M} & \mathrm{q} & \mathcal{M}'\end{pmatrix}$ est un symbole $3j$. Lorsque le symbole $3j$ est nul, l'élément de matrice correspondant l'est également, ce qui va simplifier l'expression de la matrice de l'hamiltonien dans la base choisie et faciliter sa diagonalisation.

L'hamiltonien de champ cristallin doit être évalué dans la symétrie de site de l'atome absorbeur, dont le groupe ponctuel est noté S_{abs}. Les fonctions de base $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ choisies précédemment, adaptées au groupe SO_3 ne sont alors plus adaptées au nouveau groupe ponctuel. En effet, les fonctions de base de l'état initial et final doivent avoir la symétrie de représentations irréductibles de S_{abs}. Pour cela, on fait appel à la théorie des subductions, qui permet d'exprimer ces fonctions dans S_{abs}, grâce à une succession de représentations irréductibles d'une suite de sous-groupes du groupe sphérique SO_3, jusqu'à arriver dans le groupe ponctuel de l'atome absorbeur, S_{abs}. Lorsque les fonctions de base sont définies par la suite (O_3-S_{abs}),[4] on utilise la forme généralisée aux groupes finis du théorème de Wigner-Eckart.

3.2.2 Etapes du calcul de la section efficace d'absorption : cas du Cr^{3+}

Le calcul de la section efficace se déroule en quatre étapes : les étapes 1, 2 et 4 sont identiques quelle que soit la symétrie du site de l'atome absorbeur. Nous allons considérer dans la suite le cas des transitions quadrupolaires électriques $1s \rightarrow 3d$ pour l'ion Cr^{3+}.

4. Le groupe O_3 est le groupe SO_3 auquel l'inversion a été ajoutée.

conf. élec.	$1s^2 3d^3$	$1s^1 3d^4$
$E_{moyenne}$ (eV)	0	5999.935
$F^2(3d,3d)$ (eV)	10.777	11.496
$F^4(3d,3d)$ (eV)	6.755	7.199
$G^2(1s,3d)$ (eV)	0	0.052
ζ_{3d} (eV)	0.035	0.047

Table 3.4: Paramètres atomiques et énergies des configurations calculés par le programme Hartree-Fock.

Etape 1 : calcul des paramètres atomiques

Les orbitales atomiques de l'ion Cr^{3+} sont calculées dans l'état initial et dans l'état final dans un modèle Hartree-Fock autocohérent et atomique. La configuration électronique de l'ion dans l'état initial ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$, notée $1s^2 3d^3$) et dans l'état final ($1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$, notée $1s^1 3d^4$) sont utilisées. Les répulsions coulombiennes interélectroniques et les interactions d'échange sont évaluées en utilisant les intégrales de Slater directes intracouche, intercouche et 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, calculées dans le modèle Hartree-Fock. Ce sont donc des intégrales radiales. Il n'est pas nécessaire de calculer celles dont la partie angulaire est nulle, car la contribution à l'hamiltonien total (répulsion électronique ou spin-orbite) sera inexistante. La référence [9] détaille les conditions de nullité des parties angulaires. Dans le cas des transitions $1s \rightarrow 3d$ pour le Cr^{3+}, les valeurs des quantités calculées sont résumées dans le tableau 3.4.

Dans le solide, la liaison chimique a pour effet de délocaliser les électrons. La valeur des intégrales radiales F^k et G^k est donc considérée comme un paramètre ajustable. Les valeurs atomiques calculées dans le modèle Hartree-Fock sont donc multipliées par un facteur κ inférieur à 1 pour rendre compte de l'effet néphélauxétique [5] de la liaison. Pour la configuration initiale $1s^2 3d^3$, les intégrales de Slater sont reliées aux paramètres de Racah, utilisés en spectroscopie d'absorption optique des éléments de transition pour exprimer l'énergie des états. κ est le rapport néphélauxétique, égal à $\frac{B}{B_0} = \frac{C}{C_0}$ où B_0 et C_0 sont les paramètres de Racah de l'ion libre dans sa configuration initiale, tels que : $B_0 = \frac{1}{49}F^2(3d,3d) - \frac{5}{441}F^4(3d,3d)$ et $C_0 = \frac{35}{441}F^4(3d,3d)$. B et C sont ceux de l'ion dans le solide.

Etape 2 : calcul des éléments de matrice réduits en symétrie sphérique

Les éléments de matrice réduits $\langle \alpha\mathcal{J}||\mathcal{T}^{(k)}||\alpha'\mathcal{J}'\rangle$ sont évalués en symétrie sphérique, pour les différents termes de l'hamiltonien. Ce calcul nécessite d'exprimer ceux-ci sous forme de tenseurs sphériques $T^{(k)}$, et de connaître les fonctions $|\alpha\mathcal{J}\rangle$.

Construction des fonctions de base $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$

Les fonctions de base $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$, dans l'état initial comme dans l'état final, sont déterminées à partir de la configuration électronique en considérant un couplage (L,S). L et S résultent respectivement du couplage des moments orbitaux et de spin des N électrons de la configuration,

5. Du grec, signifiant *expansion du nuage*, ce terme désigne la diminution du paramètre de Racah.

par les opérateurs

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{l}_i$$

et

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{s}_i.$$

L et **S** sont ensuite couplés pour obtenir le moment cinétique total (**J**=**L**+**S**), de nombre quantique associé J : $|\mathrm{L} - \mathrm{S}| \leq \mathrm{J} \leq \mathrm{L} + \mathrm{S}$. La projection de **J** sur l'axe de quantification, réalisée par l'opérateur $\mathbf{J}_z$, est caractérisée par le nombre quantique M : -J $\leq$ M $\leq$ J. Les moments orbitaux et de spin sont couplés couche à couche. Considérons la configuration électronique $\ell_1^{w_1}...\ell_j^{w_j}...\ell_k^{w_k}$, où ℓ_j est le nombre quantique $\ell_1^{w_1}$ secondaire associé à la couche j et w_j est le nombre d'électrons dans cette couche. La première couche $\ell_1^{w_1}$ est caractérisée par le couple (L_1,S_1), la deuxième $\ell_2^{w_2}$ par le couple (L_2,S_2) etc... On pose $\mathcal{L}_1$= L_1 et $\mathcal{S}_1$= S_1. Le couplage des deux premières couches donne : $|\mathrm{L}_1 - \mathrm{L}_2| \leq \mathcal{L}_2 \leq \mathrm{L}_1$+$\mathrm{L}_2$ et $|\mathrm{S}_1 - \mathrm{S}_2| \leq \mathcal{S}_2 \leq \mathrm{S}_1$+$\mathrm{S}_2$. La troisième couche est ensuite couplée avec les deux précédentes : $|\mathcal{L}_2 - \mathrm{L}_3| \leq \mathcal{L}_3 \leq \mathcal{L}_2$+$\mathrm{L}_3$ et $|\mathcal{S}_2 - \mathrm{S}_3| \leq \mathcal{S}_3 \leq \mathcal{S}_2$+$\mathrm{S}_3$ On poursuit ensuite le couplage couche à couche jusqu'à la dernière couche pour laquelle : $|\mathcal{L}_{\mathrm{k}-1} - \mathrm{L}_\mathrm{k}| \leq \mathcal{L}$ $\leq \mathcal{L}_{\mathrm{k}-1}$+$\mathrm{L}_k$ et $|\mathcal{S}_{\mathrm{k}-1} - \mathrm{S}_\mathrm{k}| \leq \mathcal{S} \leq \mathcal{S}_{\mathrm{k}-1}$+$\mathrm{S}_k$. Enfin, on couple $\mathcal{L}$ et $\mathcal{S}$.

Cette succession de couplage de moments orbitaux et de spin est résumée dans l'écriture des fonctions de base associées à la configuration électronique :
$|\psi\rangle = |([\ [\ [\ \ell_1^{w_1}\mathrm{L}_1\mathrm{S}_1\mathcal{L}_1\mathcal{S}_1,\ell_2^{w_2}\mathrm{L}_2\mathrm{S}_2]\mathcal{L}_2\mathcal{S}_2]...\ell_k^{w_k}\mathrm{L}_k\mathrm{S}_k]\mathcal{L}\mathcal{S})\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$, notée $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$. Dans le cas du Cr^{3+}, la dégénérescence de la configuration initiale est $\mathrm{C}_{10}^3 = 120$, tandis que celle de l'état final est $\mathrm{C}_2^1 \times \mathrm{C}_{10}^4 = 420$. On a donc 120 fonctions de base pour la configuration initiale, et 420 fonctions des base pour la configuration finale.

Termes de l'hamiltonien

En l'absence de champ magnétique, l'hamiltonien du système s'exprime :

$$H_{ion} = H_{cin} + H_{e^- - N} + H_{e^- - e^-} + H_{SO} + H_{cristal}. \tag{3.8}$$

- Les termes d'énergie cinétique et d'interaction coulombienne électron-noyau contribuent à l'énergie moyenne de la configuration, sans lever la dégénérescence des fonctions de base. Ce sont les autres termes de l'hamiltonien qui vont lever celle-ci.
- $H_{e^- - e^-}$ et H_{SO} sont des scalaires qui s'expriment en fonction d'un tenseur sphérique de rang 0 dans SO_3, noté $\boldsymbol{T}^{(\mathbf{0})}(SO_3)$. Ce tenseur est associé à la représentation totalement symétrique $\mathbf{0}(SO_3)$.
- L'hamiltonien de champ cristallin se développe sur les harmoniques sphériques selon :

$$H_{cristal} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{+k} b_{kq}(r_i) C_k^q(\hat{r_i}),$$

avec $\mathrm{C}_k^q(\hat{r_i}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\mathrm{Y}_k^q(\hat{r_i})$. Y_k^q est la q^e composante d'un tenseur sphérique de rang k. L'hamiltonien peut se réécrire en fonction des composantes q de tenseurs unitaires de rang k agissant sur la couche électronique j, $\mathrm{U}_{(j)}^{(k)}$. L'entier n est le nombre total de couches. Les X_j^{kq} sont les paramètres de champ cristallin.

$$H_{cristal} = \sum_{k=0,k\ pair}^{2l} \sum_{q=-k}^{k} \sum_{j=1}^{n} X_j^{kq} U_{(j)}^{(kq)}$$

Chaque tenseur $U_{(j)}^{(k)}$est associé à la représentation irréductible **k** du groupe SO_3. $l = 2$ si on considère que le champ cristallin n'agit que sur les électrons s, p et d de l'ion considéré. Pour l'ion Cr^{3+}, le champ cristallin s'exprime en fonctions de 3 tenseurs, de rang 0, 2 et 4. Le tenseur de rang 0 ne contribue qu'à l'énergie moyenne de la configuration. Le terme de champ cristallin est donc représenté par la somme d'un tenseur de rang 4, noté $\mathbf{U}^4(SO_3)$, et d'un tenseur de rang 2, noté $\mathbf{U}^2(SO_3)$. Ces tenseurs se transforment respectivement dans SO_3 comme les représentations $\mathbf{4}(SO_3)$ et $\mathbf{2}(SO_3)$.

Le calcul des éléments de matrice réduits en symétrie sphérique est nécessaire quel que soit le groupe ponctuel de l'atome absorbeur.

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

On souhaite tout d'abord évaluer les états et énergies propres du système dans l'état initial et l'état final, et ceci dans la symétrie du site de l'atome absorbeur : l'hamiltonien du système a donc désormais la symétrie de ce groupe ponctuel, S_{abs}. Les fonctions de base $|\alpha\mathcal{J}\mathcal{M}\rangle$ ne sont plus adaptées à ce groupe ponctuel, car les fonctions de base de l'état initial et de l'état final doivent avoir la symétrie de représentations irréductibles de S_{abs}. On utilise donc la théorie des subductions, qui permet d'exprimer ces fonctions dans S_{abs}, grâce à une succession de représentations irréductibles d'une suite de sous-groupes du groupe sphérique SO_3, jusqu'à arriver dans le groupe ponctuel de l'atome absorbeur, S_{abs}. Nous appliquerons peu après cette théorie au cas du Cr^{3+} en symétrie O_h et D_{3d}.

Une fois les fonctions de base réexprimées, on peut alors calculer les éléments de matrice complets dans le groupe S_{abs}, grâce aux éléments de matrice réduits déterminés dans l'étape 2 et au théorème de Wigner-Eckart généralisé aux groupes ponctuels. Après diagonalisation de la matrice, les états propres et les énergies propres sont obtenus. L'opérateur de transition, exprimé sous forme de tenseurs sphériques dans le groupe SO_3, est écrit comme une combinaison de tenseurs irréductibles pour tenir compte de la subduction SO_3-S_{abs}.

Enfin, les quantités $|\langle f|\hat{O}|i\rangle|^2$ sont évaluées pour tous les états propres initiaux $|i\rangle$ peuplés à la température T et tous les états finals $|f\rangle$. Les paramètres du calcul sont les paramètres de champ cristallin et le rapport κ (facteur de réduction des intégrales de Slater).

Etape 4 : convolution des spectres

Les pics correspondant à chacune des transitions discrètes d'énergie E_0=E_f-E_i et d'intensité $|\langle\ f|\hat{O}|i\rangle|^2$ sont convolués par une lorentzienne, qui représente l'élargissement dû à la durée de vie finie de l'état final, et par une gaussienne, qui tient compte de l'élargissement dû à la résolution instrumentale.

La lorentzienne a pour formule :

$$L(E) = \frac{\Gamma}{\pi(\Gamma^2 + (E - E_0)^2)} \tag{3.9}$$

où E est l'énergie des photons incidents. La largeur à mi-hauteur est 2Γ. Le paramètre rentré dans le calcul est Γ. Pour le cas du préseuil K du Cr^{3+}, la durée de vie de l'état final est celle du trou $1s$. Γ vaut alors 0.54 eV [72].

La gaussienne a pour formule :

$$G(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \tag{3.10}$$

La largeur à mi-hauteur est $2\sigma\sqrt{2\ln 2}$. Le paramètre rentré dans le programme est σ. Pour les expériences réalisées sur la ligne ID26 à l'ESRF, σ est calculé à partir de la résolution intrinsèque du monochromateur, constitué de deux cristaux de Si(111).

$$\frac{\Delta E}{E} = 1,4.10^{-4} \tag{3.11}$$

Au seuil K du Cr (5989 eV), on a donc $\Delta E = 0.42$ eV $= 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$ d'où $\sigma = 0.36$ eV.

3.2.3 Utilisation de la théorie des subductions

En symétrie O_h

On considère un ion Cr^{3+} en symétrie O_h. Pour obtenir des fonctions de base complète, il est nécessaire de se placer dans un sous-groupe de O_h dont toutes les représentations sont de dimension 1 (cela n'est pas le cas pour O_h). On peut donc choisir par exemple la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h}$.

$H_{e^--e^-}$ et H_{SO} s'expriment dans O_3 en fonction d'un tenseur de rang 0. La représentation $\mathbf{0}^+(O_3)$ se branchant de la façon suivante : $\mathbf{0}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{4h})$, $H_{e^--e^-}$ et H_{SO} s'expriment désormais en fonction du tenseur irréductible $T^{0^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0^+(C_{4h})}$.

En symétrie cubique, l'hamiltonien de champ cristallin agissant sur les électrons d a la symétrie du site de l'atome absorbeur (O_h). Il est donc associé à la représentation $\mathbf{0}^+(O_h)$. Les branchements des représentations irréductibles $\mathbf{4}^+(O_3)$ et $\mathbf{2}^+(O_3)$ pris en compte dans le sous-groupe O_h sont ceux qui permettent d'obtenir la représentation $\mathbf{0}^+(O_h)$. Il n'y en a qu'un seul : $\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{4h})$. [6]
L'hamiltonien de champ cristallin s'exprime donc comme :

$$H_{cc} = X^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0^+(C_{4h})} U^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{4h})0^+(C_{4h})}. \tag{3.12}$$

Le paramètre de champ cristallin, X^{4000} (en omettant les signes + pour plus de lisiblité) est proportionnel à $10D_q$, classiquement utilisé en spectroscopie d'absorption optique.

En symétrie D_{3d}

Pour un ion Cr^{3+} en symétrie D_{3d}, on utilise la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{3d} \supset C_{3i}$.
Les termes $H_{e^--e^-}$ et H_{SO} s'expriment en fonction du tenseur irréductible $T^{0^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})}$.

6. Pour retrouver ce résultat, voir la Ref. [26] p :210-216.

En symétrie D_{3d}, l'hamiltonien de champ cristallin agissant sur les électrons d a la symétrie du site de l'atome absorbeur. Il est donc associé à la représentation $\mathbf{0}^+(D_{3d})$. Les branchements des représentations irréductibles $\mathbf{4}^+(O_3)$ et $\mathbf{2}^+(O_3)$ pris en compte dans le sous-groupe O_h sont ceux qui permettent d'obtenir la représentation $\mathbf{0}^+(D_{3d})$. Ils sont au nombre de trois :

$$\begin{aligned}
&\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{0}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{3i}) \\
&\mathbf{4}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{3i}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{3i})
\end{aligned} \tag{3.13}$$

L'hamiltonien de champ cristallin s'exprime donc comme :

$$\begin{aligned}
H_{cc} = &X^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})} U^{4^+(O_3)0^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})} \\
&+ X^{4^+(O_3)\tilde{1}^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})} U^{4^+(O_3)\tilde{1}^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})} \\
&+ X^{4^+(O_3)\tilde{1}^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})} U^{2^+(O_3)\tilde{1}^+(O_h)0^+(D_{3d})0^+(C_{3i})}.
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Les relations entre les paramètres (X^{4000}, $X^{4\tilde{1}00}$, $X^{2\tilde{1}00}$) et (D_q, D_σ, D_τ) utilisés en absorption optique s'expriment :

$$\begin{aligned}
X^{4000} &= \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{3}}(18D_q + 7D_\tau), \\
X^{4\tilde{1}00} &= \frac{10\sqrt{14}}{\sqrt{3}} D_\tau, \\
X^{2\tilde{1}00} &= -\sqrt{70} D_\sigma.
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Expression de l'opérateur quadrupolaire électrique

L'opérateur quadrupolaire électrique $\hat{O} = \frac{i}{2}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}.\boldsymbol{r})(\hat{\boldsymbol{k}}.\boldsymbol{r})$ est un tenseur sphérique de rang 2 dans SO_3. Il est associé à la représentation irréductible $\mathbf{2}(SO_3)$ et $\mathbf{2}^+(O_3)$.

Les cinq branchements de $\mathbf{2}^+(O_3)$ dans la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h}$ sont les suivants :

$$\begin{aligned}
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{1}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{1}^+(C_{4h}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{1}^+(D_{4h}) \rightarrow -\mathbf{1}^+(C_{4h}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \tilde{\mathbf{2}}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{2}^+(C_{4h}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{2}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{4h}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{2}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{2}^+(D_{4h}) \rightarrow \mathbf{2}^+(C_{4h})
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Dans la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{3d} \supset C_{3i}$, les cinq branchements de $\mathbf{2}^+(O_3)$ sont les suivants :

$$\begin{aligned}
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{1}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{1}^+(C_{3i}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{1}^+(D_{3d}) \rightarrow -\mathbf{1}^+(C_{3i}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \tilde{\mathbf{1}}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{0}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{0}^+(C_{3i}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{2}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{1}^+(D_{3d}) \rightarrow \mathbf{1}^+(C_{3i}) \\
&\mathbf{2}^+(O_3) \rightarrow \mathbf{2}^+(O_h) \rightarrow \mathbf{1}^+(D_{3d}) \rightarrow -\mathbf{1}^+(C_{3i})
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Pour exprimer l'opérateur quadrupolaire électrique en fonction des tenseurs irréductibles pour une subduction donnée, on détermine tout d'abord son expression à partir des coordonnées de $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ et $\hat{\boldsymbol{k}}$ dans la base choisie. Il faut rappeler que si l'on se place dans le groupe O_h et la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{4h} \supset C_{4h}$, on choisit implicitement les axes (x, y, z) du site de l'atome absorbeur suivant les axes du cube : les coordonnées sont donc exprimées dans ce repère, où z est parallèle à l'axe 4 du cube. En revanche, si l'on se place dans le groupe D_{3d} et la subduction $O_3 \supset O_h \supset D_{3d} \supset C_{3i}$, les axes (x, y, z) du site de l'atome absorbeur sont choisis implicitement de sorte que z est parallèle à l'axe 3 du site.

L'opérateur de transition, exprimé comme une combinaison linéaire de *xy, xz, yz,* (x^2-y^2) et ($3z^2$-r^2), est alors réécrit en fonction d'opérateurs se transformant comme les partenaires $|\mathcal{JM}\rangle$ grâce aux relations suivantes ([21]) :

$$\begin{aligned}
d_{xy} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|2^+ -2^+\rangle - |2^+ 2^+\rangle), \\
d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|2^+ -1^+\rangle + |2^+ 1^+\rangle), \\
d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2^+ -1^+\rangle - |2^+ 1^+\rangle), \\
d_{3z^2-r^2} &= |2^+ 0^+\rangle, \\
d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|2^+ 2^+\rangle + |2^+ -2^+\rangle).
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Butler donne par ailleurs l'expression des partenaires $|JM\rangle$ en fonction des états $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_{4h})\lambda(C_{4h})\rangle$ (p.527) ou $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_{3d})\lambda(C_{3i})\rangle$ (p.549). Ces relations sont rappelées dans l'annexe E de la publication du chapitre 8. On obtient ainsi l'expression de $\hat{O}$ en fonction des tenseurs irréductibles pour la subduction choisie. Ces relations seront utilisées dans le chapitre 8.

3.3 Relation entre les propriétés spectroscopiques d'un site cristallographique et celles du cristal

Nous avons rappelé, dans les deux sections précédentes, le principe du calcul de la section efficace d'absorption dans les approches monoélectronique et multiélectronique. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons utiliser ces techniques pour simuler les spectres XANES au seuil K du Cr dans les minéraux dilués (spinelle, grossulaire, pyrope). Dans le cas du spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, des expériences de dépendance angulaire ont été menées sur le pré-seuil pour un

monocristal orienté, de façon à obtenir des informations de nature structurale et électronique sur le site du Cr, dont le groupe ponctuel de symétrie est D_{3d} (ceci sera justifié dans le chapitre 4). Le principe consiste à enregistrer des spectres en faisant varier la direction $\hat{\boldsymbol{k}}$ et la polarisation (linéaire) $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ du faisceau de rayons X incident : on observe ainsi une modification de la forme du pré-seuil. Cette propriété est appelée dichroïsme linéaire naturel ou dépendance angulaire. Son étude, par une approche couplant expérience et théorie, permet de caractériser l'environnement du Cr : par exemple, les paramètres de distorsion du site peuvent être déduits de calculs multiélectroniques. Néanmoins, l'obtention d'informations locales pour un site individuel n'est pas directe. L'impureté Cr occupe en effet un site cristallographique qui n'est pas unique : pour la maille cubique du spinelle, il existe seize sites de substitution équivalents. La section efficace d'absorption enregistrée expérimentalement pour le cristal correspond donc à une moyenne des sections efficaces des sites individuels. Il est donc nécessaire de pouvoir établir une relation entre les propriétés spectrocopiques d'un site cristallographique et celles du cristal, de façon à déduire les unes des autres et inversement.

Dans un premier temps, nous allons préciser ce problème en rappelant l'expression des sections efficaces quadrupolaire et dipolaire électriques, pour un cristal cubique et pour un site cristallographique de symétrie D_{3d}. Dans un deuxième temps, des résultats théoriques, faisant l'objet d'un article publié dans *Journal of Physics : Condensed Matter*, seront présentés. Leur application sera présentée dans le chapitre 8.

3.3.1 Sections efficaces d'absorption

Pour un cristal cubique comme le spinelle, la section efficace dipolaire électrique s'exprime selon ([18]) :

$$\sigma^{D}_{cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^{D}_{cub}(0,0). \tag{3.19}$$

Elle est égale à un terme isotrope et ne dépend donc pas de la polarisation du faisceau incident. [7]

La section efficace quadrupolaire électrique s'exprime en fonction des composantes de deux tenseurs sphériques, de rang 0 et 4 ([18]) :

$$\begin{aligned}\sigma^{Q}_{cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^{Q}_{cub}(0,0) + \frac{1}{\sqrt{14}}\,[35\ \sin^2\theta\ \cos^2\theta\ \cos^2\psi \\ + 5\ \sin^2\theta\ \sin^2\psi - 4 \\ + 5\ \sin^2\theta(\cos^2\theta\ \cos^2\psi\ \cos 4\ \phi - \sin^2\psi\ \cos 4\phi) \\ - 2\ \cos\theta\ \sin\psi\ \cos\psi\ \sin 4\phi\ ]\ \sigma^{Q}_{cub}(4,0),\end{aligned} \tag{3.20}$$

où $\sigma^{Q}_{cub}(0,0)$ est un terme isotrope et $\sigma^{Q}_{cub}(4,0)$ un terme purement anisotrope, qui se transforme, par rotation, comme l'harmonique sphérique Y^0_4. θ, ϕ et ψ sont définis de telle sorte que :

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \begin{pmatrix}\sin\theta\ \cos\phi \\ \sin\theta\ \sin\phi \\ \cos\theta\end{pmatrix} \tag{3.21}$$

et

$$\hat{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix}\cos\theta\ \cos\phi\ \cos\psi - \sin\phi\ \sin\psi \\ \cos\theta\ \sin\phi\ \cos\psi + \cos\phi\ \sin\psi \\ -\sin\theta\ \cos\psi\end{pmatrix} \tag{3.22}$$

7. Dans le cas d'un cristal non-cubique, la section efficace dipolaire électrique s'exprime en fonction des composantes de deux tenseurs sphériques, l'un de rang 0 et l'autre de rang 2 [18].

Le repère choisi ici est le repère orthonormé lié aux axes du cube. θ désigne donc l'angle entre le vecteur polarisation et l'axe z du cube. Pour un site de symétrie D_{3d}, les coordonnées de $\hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ ont les mêmes expressions analytiques, mais elles sont exprimées dans un repère différent : celui-ci (qui est celui employé en théorie des groupes) est un repère orthonormé tel que z soit parallèle à l'axe C_3 et y soit choisi suivant un des trois axes C_2. θ désigne donc l'angle entre $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ et l'axe trigonal.

Pour un cristal cubique ou un site de symétrie O_h,[8] la section efficace quadrupolaire électrique varie donc en fonction de la polarisation $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ et de la direction $\hat{\mathbf{k}}$ du faisceau incident, alors que la section efficace dipolaire électrique est constante.

La section efficace dipolaire électrique pour un site de symétrie D_{3d} s'exprime comme suit ([18]) :

$$\sigma^D_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^D_{D_{3d}}(0,0) - \frac{1}{\sqrt{2}}(3\cos^2\theta - 1)\sigma^D_{D_{3d}}(2,0). \tag{3.23}$$

$\sigma^D_{D_{3d}}(2,0)$ se transforme par rotation comme Y^0_2.

La section efficace quadrupolaire électrique pour un site de symétrie D_{3d} a pour expression ([18]) :

$$\begin{aligned}
&\sigma^Q_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}, \hat{\mathbf{k}}) \\
&\qquad = \sigma^Q_{D_{3d}}(0,0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3\ \sin^2\theta\ \sin^2\psi - 1)\ \sigma^Q_{D_{3d}}(2,0) \qquad (3.24)\\
&\qquad + \frac{1}{\sqrt{14}}(35\ \sin^2\theta\ \cos^2\theta\ \cos^2\psi \\
&\qquad + 5\sin^2\theta\ \sin^2\psi - 4)\ \sigma^Q_{D_{3d}}(4,0) \\
&\qquad - \sqrt{10}\ \sin\theta[(2\cos^2\theta\ \cos^2\psi - 1)\cos\theta\cos 3\phi \\
&\qquad - (3\ \cos^2\theta - 1)\ \sin\psi\ \cos\psi\ \sin 3\phi]\ \sigma^Q_{D_{3d}}(4,3). \qquad (3.25)
\end{aligned}$$

Si l'on compare les expressions des sections efficaces du cube et du site de symétrie D_{3d}, on constate que certaines composantes tensorielles, non-nulles en symétrie D_{3d}, sont nulles pour le cube : pour celui-ci, il n'existe pas de termes $\sigma^D_{cub}(2,0)$, $\sigma^Q_{cub}(2,0)$ et $\sigma^Q_{cub}(4,3)$. Par ailleurs, si l'on veut pouvoir établir une relation entre la section efficace du cristal cubique et celle d'un site individuel de symétrie D_{3d}, on doit donc rechercher les équations qui lient $(\sigma^D_{D_{3d}}(0,0), \sigma^D_{D_{3d}}(2,0))$ et $\sigma^D_{cub}(0,0)$ d'une part, et $(\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0), \sigma^Q_{D_{3d}}(2,0), \sigma^Q_{D_{3d}}(4,0), \sigma^Q_{D_{3d}}(4,3))$ et $(\sigma^Q_{cub}(0,0), \sigma^Q_{cub}(4,0))$ d'autre part.

Le principe consiste à moyenner les composantes tensorielles $\sigma^Q_{D_{3d}}(l,m)$ sur les sites équivalents de la maille cubique, en utilisant les opérations de symétrie qui les échangent. L'idée peut sembler triviale, mais nous allons constater que l'obtention de ces relations nécessite un développement théorique important. En particulier, le changement de repère $D_{3d} \rightarrow O_h$ introduit une difficulté non-négligeable. Les résultats obtenus sont présentés dans la publication reproduite ci-après. Le principe développé y est général : on considère en effet des tenseurs sphériques de rang l, notés T^l. Le cas particulier de l'absorption X et des sections efficaces d'absorption dipolaire et quadrupolaire électriques est traité en exemple pour le spinelle et le grenat.

3.3.2 Publication

8. Un octaèdre parfait et un cube ayant les mêmes opérations de symétries, on a : $\sigma^Q_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_{cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ and $\sigma^D_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^D_{cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})$.

IOP PUBLISHING JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 455205 (15pp) doi:10.1088/0953-8984/20/45/455205

Site symmetry and crystal symmetry: a spherical tensor analysis

Christian Brouder, Amélie Juhin, Amélie Bordage and Marie-Anne Arrio

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, CNRS UMR 7590, Universités Paris 6 et 7, IPGP, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France

E-mail: christian.brouder@impmc.jussieu.fr

Received 10 June 2008, in final form 15 September 2008
Published 13 October 2008
Online at stacks.iop.org/JPhysCM/20/455205

Abstract

The relation between the properties of a specific crystallographic site and the properties of the full crystal is discussed by using spherical tensors. The concept of spherical tensors is introduced and the way it transforms under the symmetry operations of the site and from site to site is described in detail. The law of spherical tensor coupling is given and illustrated with the example of the electric dipole and quadrupole transitions in x-ray absorption spectroscopy. The main application of the formalism is the reduction of computation time in the calculation of the properties of crystals by band-structure methods. The general approach is illustrated by the examples of substitutional chromium in spinel and substitutional vanadium in garnet.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

This paper deals with the relation between the properties of specific sites in a crystal and the properties of the crystal itself. We shall discuss in particular the case of x-ray absorption spectroscopy, but many of our results are general.

The aim of this paper is to introduce x-ray physicists, experimentalists and theoreticians, to the use of spherical tensors for analyzing theoretical and experimental spectra. Therefore, our presentation is as pedagogical as we can manage. As the manipulation of spherical tensors can be quite complicated, we have tried to reduce it to the simplest possible rules.

An atom in a crystal generally occupies a crystallographic site that is not unique. If we take the concrete example of a chromium atom substituting for aluminum in spinel ($MgAl_2O_4$), the chromium atom can occupy 16 equivalent trigonal sites in the cubic cell [1]. The (normalized) x-ray absorption spectrum of chromium is the average of the spectra of the chromium atoms occupying the 16 sites. To calculate the spectrum of chromium, we need to put a chromium atom at an aluminum site, relax the environment, carry out a self-consistent band-structure calculation with and without a core hole, and calculate the spectrum of this site. In a straightforward approach, we need then to repeat the procedure for all equivalent sites and take the average spectrum. A considerable amount of time can be saved if we calculate the spectrum of a single site and deduce the spectrum of the other sites by symmetry considerations. The present paper gives all the required tools to do so.

Let us first defend the case of spherical tensors, that will be precisely defined in the next section. Most physical properties are tensors and they are usually considered as Cartesian tensors. Spherical tensors consist of a 'refinement' of Cartesian tensors in the sense that a Cartesian tensor is generally the sum of several spherical tensors. For example, a second-rank Cartesian tensor is the sum a zeroth-rank, a first-rank and a second-rank spherical tensor. This refinement enables us to discard irrelevant contributions. For example, the electric quadrupole contribution to an x-ray absorption spectrum is represented by a symmetric fourth-rank Cartesian tensor with 36 components, whereas it is represented by the sum of a zeroth-rank, a second-rank and a fourth-rank spherical tensor with 15 components altogether. Moreover, the spherical average used to represent powder samples is obtained by taking only one spherical tensor component, whereas it is the sum of 12 Cartesian components. Thus, using spherical tensors can save computing time.

The drawback of the spherical tensor analysis is that some subtleties enter its practical use. One purpose of this paper is to give a detailed presentation of these problems and of their solutions.

 © 2008 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

In practice, one faces the frustrating task of sorting out the various conventions used by the authors and to determine whether a rotation is active or passive, whether the row index of the Wigner matrix increases from left to right as in a normal matrix or decreases as in [2], which definition of the Wigner matrix is used (seven inequivalent definitions are found in the literature [3]), how tensors transform under complex conjugation, etc.

The paper starts with a presentation of the Cartesian and spherical tensors and a detailed description of our notation. Then, the concept of tensor coupling is introduced and a simple formula is given to change the coupling order. This formula is applied to the calculation of electric dipole and quadrupole transitions. This completes the generalities on spherical tensors. Then, we consider the case of crystals. We show how the symmetry of a crystal site constrains the spherical tensor components in the reference frame of the site and in the reference frame of the crystal. We also give the precise formula relating these reference frames. As an illustration, we treat the example of the Al site in spinel and garnet. Finally, we determine the spherical tensor describing the full crystal from those of the sites. An appendix gathers the formulae that were used to calculate rotation matrices, Wigner matrices and solid harmonics.

2. Cartesian and spherical tensors

A Cartesian tensor is the generalization of a scalar, a vector or a matrix. A three-dimensional vector $\mathbf{r} = (x, y, z) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ is transformed by a rotation R into a vector $\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$, so that $\mathbf{r}'_i = \sum_{j=1}^{3} R_{ij}\mathbf{r}_j$. A vector is also called a first-rank tensor. A matrix A defined by $A_{ij} = \mathbf{r}_i\mathbf{r}_j$ transforms under rotation into

$$A'_{ij} = \mathbf{r}'_i\mathbf{r}'_j = \sum_{lm} R_{il}R_{jm}A_{lm}. \tag{1}$$

Any matrix A_{ij} that transforms under rotation as in equation (1) is called a second-rank Cartesian tensor. More generally, an nth-rank Cartesian tensor is a generalized matrix $A_{i_1\ldots i_n}$ that transforms under rotation as in equation (1), but with the product of n matrices R instead of just two. Cartesian tensors are ubiquitous in physics. For example, electric dipole transition amplitudes are described by a first-rank tensor, electric dipole transition intensities and electric quadrupole transition amplitudes by a second-rank tensor, and electric quadrupole transition intensities by a fourth-rank tensor.

Cartesian tensors have very simple transformation rules under rotation, but they suffer from a severe drawback: they are not irreducible. To see what this means, consider a second-rank tensor A_{ij}. Its trace is $t = \sum_{i=1}^{3} A_{ii}$ and transforms under rotation into

$$t' = \sum_{i=1}^{3} A'_{ii} = \sum_{ilm} R_{il}R_{im}A_{lm} = \sum_{lm} \delta_{lm}A_{lm} = t,$$

where we used the fact that $RR^{\mathrm{T}} = \mathrm{Id}$, where R^{T} is the transpose of R. We recover the fact that the trace of a matrix is invariant: it transforms into itself under rotation. A second-order Cartesian tensor gives another interesting object, the vector $\mathbf{v}$ defined by $\mathbf{v}_i = \sum_{jk} \epsilon_{ijk}A_{jk}$, where j and k run from 1 to 3. The Levi-Civita symbol ϵ_{ijk} is 1 if (i, j, k) is a cyclic permutation of $(1, 2, 3)$, it is -1 if (i, j, k) is another permutation of $(1, 2, 3)$, and it is 0 if two indices are identical. Then, using the identity $\sum_{jk} \epsilon_{ijk}R_{jl}R_{km} = \sum_j R_{ij}\epsilon_{jlm}$, we see that $\mathbf{v}$ transforms under rotation as a vector: $\mathbf{v}' = R\mathbf{v}$. Therefore, from a second-rank Cartesian tensor, we can build a linear combination of its elements (the trace) that is invariant under rotation, and three linear combinations of its elements that transform into each other as the components of a vector. More generally, a tensor is said to be *reducible* when there are linear combinations of its elements that transform into each other under rotation. When a tensor is not reducible, it is called irreducible. Thus, a vector is irreducible but a second-rank Cartesian tensor is reducible. The irreducible tensors are called *spherical tensors* and will be the main topic of this paper.

The first spherical tensors were the spherical harmonics Y_ℓ^m. For each ℓ, there are $2\ell + 1$ spherical harmonics Y_ℓ^m that transform into each other under rotation. More precisely, for each rotation R, there is a unitary matrix D^ℓ, called a *Wigner matrix* (to be precisely defined in the next section), such that the rotation of Y_ℓ^m by R is

$$RY_\ell^m = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} Y_\ell^{m'} D^\ell_{m'm}(R).$$

Spherical tensors are defined in analogy with spherical harmonics. An ℓth-rank spherical tensor, denoted by T^ℓ, is a set of $2\ell + 1$ components, written T^ℓ_m, where $m = -\ell, -\ell + 1, \ldots, \ell - 1, \ell$, that transform under rotation as

$$RT^\ell_m = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} T^\ell_{m'} D^\ell_{m'm}(R). \tag{2}$$

This definition is rather abstract, but we shall see how spherical tensors are built in practice. It is an unfortunate but historical fact that the position of ℓ and m is different in the spherical harmonics Y_ℓ^m and the spherical tensors T^ℓ_m.

When many spherical tensors are involved in a formula, we use also the notation P^a, Q^b, etc. For notational convenience, we shall often write $RT^\ell = T^\ell D^\ell(R)$ for equation (2), as for the product of a matrix and a vector. Moreover, the product of two Wigner matrices will be denoted by $D^\ell(R)D^\ell(R')$.

2.1. Further symmetries

A spherical tensor is a basis of an irreducible representation of the rotation group $SO(3)$. A different group leads to a different concept of irreducibility. For example, an irreducible representation of $SO(3)$ is generally reducible for a subgroup of $SO(3)$ (e.g. $SO(2)$ or a point symmetry group). In many applications we have to consider a group larger than $SO(3)$, for example $O(3)$, the direct product of the rotation group and the group $\mathcal{I} = \{1, I\}$, where I is the inversion symmetry operation: $I\mathbf{r} = -\mathbf{r}$. An element of $O(3)$ is called a *rotoinversion*. By definition, for any rotoinversion g, there is a unique rotation R_g such that either $g = R_g$ (g is a pure rotation) or $g = IR_g$ (g contains the inversion). It can be

checked that $R_{gg'} = R_g R_{g'}$ and that $R_{g^{-1}} = R_g^{-1}$. The group $\mathcal{I}$ is of order 2 and commutative. It has two one-dimensional irreducible representations, where the inversion is represented by the factor 1 or -1, respectively. Therefore, according to a general theorem ([4], p 115), spherical tensors become bases of the irreducible representations of $O(3)$ if they are provided with a definite parity: the parity of T^ℓ is even if $IT^\ell = T^\ell$; it is odd if $IT^\ell = -T^\ell$. For instance, the spherical tensor representing electric dipole transition amplitudes is odd; the one representing electric quadrupole transition amplitudes is even. We denote the action of a rotoinversion on a tensor T^ℓ with a definite parity by

$$gT^\ell_m = \epsilon(g) \sum_{m'=-\ell}^{\ell} T^\ell_{m'} D^\ell_{m'm}(g), \tag{3}$$

where $D^\ell(g)$ is a simplified notation for $D^\ell(R_g)$ and where ϵ is the *parity operator* associated with T^ℓ: $\epsilon(g) = -1$ if T^ℓ is odd and g contains the inversion, $\epsilon(g) = 1$ otherwise. We have $\epsilon(gg') = \epsilon(g)\epsilon(g') = \epsilon(g'g)$ and $\epsilon(g^{-1}) = \epsilon(g)$.

Time-reversal symmetry is more subtle because of its anti-unitary nature [5]. It is taken into account by considering that the spherical tensors are built from Hermitian operators (see equation (4), p 61 of [3]):

$$(T^\ell_m)^\dagger = (-1)^m T^\ell_{-m}. \tag{4}$$

In this paper, the only tensors that do not satisfy time-reversal symmetry are those built from the polarization vector $\boldsymbol{\epsilon}$, that can possibly be complex. In this case we have $(T^\ell_m(\boldsymbol{\epsilon}))^\dagger = (-1)^m T^\ell_{-m}(\boldsymbol{\epsilon}^*)$. This happens for instance when T^ℓ is a solid harmonic built from a vector with complex coordinates (see appendix B.2).

3. Notation

The fact that many conventions are found in the literature leads us to precisely describe our notation. We consider *active* rotations, i.e. rotations that move the points and not the reference frame. For example the rotation through an angle ψ about the z-axis is represented by

$$R_z(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

After an active rotation R, the coordinates $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ of the vector $\mathbf{r}$ are transformed into the coordinates $\mathbf{r}'_i = \sum_j R_{ij}\mathbf{r}_j$ of $\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$. In a *passive* rotation, the reference frame is rotated: the basis vectors $\mathbf{e}_i$ are transformed into the basis vectors $\mathbf{e}'_i = \sum_j R_{ij}\mathbf{e}_j$. Thus, the coordinates of a point $\mathbf{r}$ are transformed by the inverse matrix: $\mathbf{r}' = R^{-1}\mathbf{r}$.

To describe the transformation of the properties of a crystal under rotation, we consider the case of its charge density $\rho(\mathbf{r})$. After a rotation changing $\mathbf{r}$ into $\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$, the charge density ρ is transformed into a 'rotated' charge density ρ' of the rotated crystal. To determine ρ', we require the value of the charge density to be invariant under rotation. More precisely, we want $\rho'(\mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})$. Therefore, the rotated function ρ' is defined by $\rho'(\mathbf{r}') = \rho(R^{-1}\mathbf{r}')$. For later convenience, we denote the rotated function ρ' by $R\rho$. The use of the same symbol R to denote the rotation of both the vectors and the functions should not bring too much confusion. The presence of the inverse rotation R^{-1} in the definition of $R\rho$ ensures that $R'(R\rho) = (R'R)\rho$ (see [6], p 59).

3.1. Wigner rotation matrices

We denote by $D^\ell_{m'm}(R)$ the Wigner rotation matrix corresponding to the rotation R (see appendix B.3 for a definition). For example, $D^\ell_{m'm}(R_z(\psi)) = \delta_{mm'}e^{-im\psi}$. The Wigner rotation matrices define a unitary representation of the rotation group, so that

$$D^\ell_{m'm}(R^{-1}) = (D^\ell_{mm'}(R))^*, \tag{5}$$

and

$$D^\ell_{m'm}(RR') = \sum_{m''=-\ell}^{\ell} D^\ell_{m'm''}(R) D^\ell_{m''m}(R'). \tag{6}$$

3.2. Spherical harmonics

The spherical harmonics are defined by (see [2], p 68)

$$Y^m_\ell(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} (D^\ell_{m0}(R_{\theta\phi}))^*, \tag{7}$$

where $R_{\theta\phi}$ is the rotation described by the Euler angles $(\phi, \theta, 0)$ (see appendix B.1.2). For notational convenience, we denote by $\mathbf{n}$ the vector $(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$ and we write $Y^m_\ell(\mathbf{n})$ and $R_\mathbf{n}$ for $Y^m_\ell(\theta, \phi)$ and $R_{\theta\phi}$, respectively. This notation is justified by the fact that $Y^m_\ell(\mathbf{n})$ can be defined for any (not necessarily normalized) vector $\mathbf{r}$. The resulting functions are called *solid harmonics* and are described in appendix B.2. Solid harmonics are required, for example, in the case of elliptically polarized x-rays because $\mathbf{n}$ has then complex coordinates. A three-dimensional Cartesian vector $\mathbf{r} = (x, y, z)$ can be turned into a set of three solid harmonics

$$Y^{-1}_1(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}(x - \mathrm{i}y), \tag{8}$$

$$Y^0_1(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}z, \tag{9}$$

$$Y^1_1(\mathbf{r}) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(x + \mathrm{i}y). \tag{10}$$

The definition of spherical harmonics implies

$$Y^m_\ell(R\mathbf{n}) = \sum_{m'} Y^{m'}_\ell(\mathbf{n}) D^\ell_{m'm}(R^{-1}).$$

This relation is proved by noticing that the argument $R\mathbf{n}$ of the spherical harmonics corresponds to the argument $RR_\mathbf{n}$ of the Wigner matrix in equation (7). From equation (5), we have $(D^\ell_{m0}(RR_\mathbf{n}))^* = D^\ell_{0m}((RR_\mathbf{n})^{-1})$. The result follows from $(RR_\mathbf{n})^{-1} = R_\mathbf{n}^{-1}R^{-1}$ and the group representation property defined by equation (6). The same property is true for solid harmonics. Therefore,

$$(RY^m_\ell)(\mathbf{r}) = Y^m_\ell(R^{-1}\mathbf{r}) = \sum_{m'} Y^{m'}_\ell(\mathbf{r}) D^\ell_{m'm}(R). \tag{11}$$

The presence of the spherical harmonics on the left of the Wigner rotation matrices ensures that $R'(RY_\ell^m) = (R'R)Y_\ell^m$. To show this, equation (11) is multiplied on the left by R':

$$(R'(RY_\ell))(\mathbf{r}) = (R'Y_\ell)(\mathbf{r})D^\ell(R) = Y_\ell(\mathbf{r})D^\ell(R')D^\ell(R)$$
$$= Y_\ell(\mathbf{r})D^\ell(R'R) = (R'R)Y_\ell(\mathbf{r}).$$

In the foregoing proof, we simplified the notation by omitting the component index m, as described at the end of section 2.

4. Building tensor operators

Physical properties can be represented by spherical tensors, that can often be built by coupling lower rank tensors. We illustrate this construction by the example of electric dipole and quadrupole transitions. We shall use the remarkable toolbox for spherical tensor calculations elaborated by Varshalovich *et al* [3].

The basic elements of this construction are first-rank spherical tensors. Any three-dimensional Cartesian vector $\mathbf{v} = (x, y, z)$ can be turned into a first-rank spherical tensor $\mathbf{v}^1$ by defining

$$\mathbf{v}^1_{-1} = (x - \mathrm{i}y)/\sqrt{2},$$
$$\mathbf{v}^1_0 = z, \tag{12}$$
$$\mathbf{v}^1_1 = -(x + \mathrm{i}y)/\sqrt{2}.$$

Note that solid harmonics $Y_\ell^m(\mathbf{v})$ are also spherical tensors built from $\mathbf{v}$ and that $\mathbf{v}^1 = Y_1(\mathbf{v})\sqrt{4\pi/3}$. However, the factor $\sqrt{4\pi/3}$ is cumbersome and the definition $\mathbf{v}^\ell = Y_\ell(\mathbf{v})\sqrt{4\pi/(2\ell+1)}$ is often preferred.

An ath-rank spherical tensor P^a can be *coupled* to a bth-rank spherical tensor Q^b into a cth-rank spherical tensor, denoted by $\{P^a \otimes Q^b\}^c$, and defined by

$$\{P^a \otimes Q^b\}^c_\gamma = \sum_{\alpha=-a}^{a}\sum_{\beta=-b}^{b}(a\alpha b\beta|c\gamma)P^a_\alpha Q^b_\beta.$$

The symbol $(a\alpha b\beta|c\gamma)$ denote Clebsch–Gordan coefficients [2, 3], which are zero when $\gamma \neq \alpha + \beta$ or when c does not satisfy the triangle relation $|a - b| \leqslant c \leqslant a + b$. For example, the coupling of two vectors (i.e. $a = b = 1$) gives a zeroth-rank, a first-rank and a second-rank spherical tensor (i.e. $c = 0, 1, 2$). The zeroth-rank tensor obtained by coupling two vectors is proportional to the scalar product of these vectors: $\{\mathbf{u}^1 \otimes \mathbf{v}^1\}^0 = -\mathbf{u}\cdot\mathbf{v}/\sqrt{3}$, because $(1\alpha 1 - \alpha|00) = -(-1)^\alpha/\sqrt{3}$. More generally, we define the *scalar product* of two spherical tensors P^a and Q^a of the same rank to be (see [3], p 64 and 65)

$$P^a \cdot Q^a = \sum_{\alpha=-a}^{a}(-1)^\alpha P^a_{-\alpha}Q^a_\alpha = (-1)^a\sqrt{2a+1}\{P^a \otimes Q^a\}^0. \tag{13}$$

If we consider the group $O(3)$, then let ϵ_P and ϵ_Q be the parity operators of P^a and Q^b, respectively. The parity operator ϵ_T of the coupled tensor $T^c = \{P^a \otimes Q^b\}^c$ is defined by $\epsilon_T(g) = \epsilon_P(g)\epsilon_Q(g)$.

It is often necessary to modify the coupling order of the tensors. For example, to evaluate electric dipole transition intensities, we have to calculate $|\langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle|^2$, where $\mathbf{r}$ is coupled to $\boldsymbol{\epsilon}$ by the scalar product, and the result is multiplied by its complex conjugate. As we shall see in the next section, it is more convenient from the physical point of view to directly couple the x-ray polarization vectors $\boldsymbol{\epsilon}$ and $\boldsymbol{\epsilon}^*$. For this purpose, we use the recoupling identity

$$\{P^a \otimes Q^a\}^0 \cdot \{R^d \otimes S^d\}^0 = \sum_g (-1)^g \frac{\{P^a \otimes R^d\}^g \cdot \{Q^a \otimes S^d\}^g}{\sqrt{(2a+1)(2d+1)}}, \tag{14}$$

where g runs from $|a - d|$ to $a + d$ by the triangle relation. This identity is proved in appendix C.

In the next two sections, we illustrate the recoupling methods with the calculation of electric dipole and quadrupole transitions. Similar methods were used to investigate the interference of electric and quadrupole transitions [7–10] or to calculate x-ray scattering cross-sections [11].

4.1. Dipole

The electric dipole transition amplitudes are given by the formula $T_{fi} = \langle f|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|i\rangle$. If we denote $\langle f|\mathbf{r}|i\rangle$ by $\mathbf{r}_{fi}$, equation (13) gives us $T_{fi} = \boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}_{fi} = -\sqrt{3}\{\boldsymbol{\epsilon}^1 \otimes \mathbf{r}^1_{fi}\}^0$. For notational convenience, we remove the exponent 1 in the spherical tensors $\boldsymbol{\epsilon}^1$ and $\mathbf{r}^1_{fi}$. This should not bring confusion: if a vector takes part in a coupling, it is a first-rank spherical tensor. Using the recoupling identity (14), we find the expression of the dipole transition intensity

$$|T_{fi}|^2 = 3\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \mathbf{r}^*_{fi}\}^0\{\boldsymbol{\epsilon} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^0$$
$$= \sum_{a=0}^{2}(-1)^a\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a \cdot \{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a. \tag{15}$$

Note that, for elliptic polarization, $\boldsymbol{\epsilon}$ is complex. Each term of a decomposition over spherical tensors often has a clear physical meaning. In equation (15), the variables concerning the incident x-ray (i.e. $\boldsymbol{\epsilon}$ and $\boldsymbol{\epsilon}^*$) are gathered in $\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a$; the variables concerning the crystal are in $\{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a$. Thus, we can easily investigate the influence of a rotation R of the crystal on the absorption cross-section

$$R|T_{fi}|^2 = \sum_{a=0}^{2}(-1)^a\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a \cdot (R\{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a)$$
$$= \sum_{a=0}^{2}(-1)^a\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a \cdot (\{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a D^a(R)),$$

where we used equation (2) and the fact that $\{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a$ is an ath-rank spherical tensor. In particular, the spectrum of a powder sample is given by the average over all orientations, i.e. over all rotations R. This average is very simple when performed with spherical tensors: $\langle D^a(R)\rangle = \delta_{a,0}$. Thus, the term $a = 0$ gives the spectrum of a powder, called the isotropic spectrum.

$$\langle|T_{fi}|^2\rangle = \{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^0 \cdot \{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^0 = \frac{1}{3}(\boldsymbol{\epsilon}^* \cdot \boldsymbol{\epsilon})(\mathbf{r}^*_{fi} \cdot \mathbf{r}_{fi}) = \frac{|\mathbf{r}_{fi}|^2}{3},$$

where we used equation (13) and $|\boldsymbol{\epsilon}|^2 = 1$.

To interpret the term $a = 1$, we use the relation between vectors $\mathbf{u}$, $\mathbf{v}$ and the corresponding first-rank spherical tensors

$\mathbf{u}^1$, $\mathbf{v}^1$ (we restore the tensor rank in $\mathbf{u}^1$, $\mathbf{v}^1$ for clarity): according to equation (C.1), $\{\mathbf{u}^1\otimes\mathbf{v}^1\}^1$ is the first-rank tensor corresponding to the vector $(\mathrm{i}/\sqrt{2})\mathbf{u}\times\mathbf{v}$. Therefore,

$$\{\boldsymbol{\epsilon}^*\otimes\boldsymbol{\epsilon}\}^1\cdot\{\mathbf{r}^*_{fi}\otimes\mathbf{r}_{fi}\}^1=-\tfrac{1}{2}(\boldsymbol{\epsilon}^*\times\boldsymbol{\epsilon})\cdot(\mathbf{r}^*_{fi}\times\mathbf{r}_{fi}).$$

The first cross-product is related to the rate of circular polarization P_c and to the wavevector direction $\hat{k}$ of the incident x-ray by $\boldsymbol{\epsilon}^*\times\boldsymbol{\epsilon}=-\mathrm{i}P_\mathrm{c}\hat{k}$ [8]. Moreover, the second cross-product is zero for a non-magnetic sample because time-reversal symmetry implies $\mathbf{r}^*_{fi}=\mathbf{r}_{fi}$. Therefore, the term $a=1$ describes magnetic circular dichroism.

The term $a=2$ describes the linear dichroism of x-ray spectra. The number of non-zero components of $\{\mathbf{r}^*_{fi}\otimes\mathbf{r}_{fi}\}^2$ depends on the symmetry of the crystal [12]. We shall determine this number in the case of spinel and garnet.

4.2. Quadrupole

We consider the case of electric quadrupole transitions. We start from the quadrupole transition operator $T=\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{r}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ and we rewrite it in terms of spherical tensors using equation (C.2): $T=3\{\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{r}\}^0\otimes\{\mathbf{k}\otimes\mathbf{r}\}^0\}^0$. In this expression $\boldsymbol{\epsilon}$ is coupled with $\mathbf{r}$, and $\mathbf{k}$ with $\mathbf{r}$. As in the case of electric dipole transitions, we want to gather all the terms concerning the crystal into a single tensor. For this purpose, we use equation (14) with the sum over g changed into a sum over a

$$T=\sum_{a=0}^{2}(-1)^a\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^a\cdot\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^a.$$

The term $a=0$ is zero because, according to equation (13), $\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^0=-(1/\sqrt{3})\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{k}=0$ since the polarization and wavevectors are perpendicular. The term $a=1$ is zero because equation (C.1) gives us $\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^1=(\mathrm{i}/\sqrt{2})\mathbf{r}\times\mathbf{r}=0$. Thus, T is reduced to the single term

$$T=\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2\cdot\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2=\sqrt{5}\{\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2\otimes\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2\}^0.$$

The tensor $\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2$ can be expressed in terms of spherical harmonics (equation (23), p 67 of [3])

$$\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2_m=\sqrt{\frac{8\pi}{15}}Y^m_2(\mathbf{r})=\sqrt{\frac{8\pi}{15}}r^2Y^m_2(\theta,\phi),$$

where r, θ and ϕ are the spherical coordinates of $\mathbf{r}$. For completeness, we give the components of $\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2$:

$$\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2_{\pm2}=\frac{(\epsilon_x\pm\mathrm{i}\epsilon_y)(k_x\pm\mathrm{i}k_y)}{2},$$

$$\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2_{\pm1}=\mp\frac{(\epsilon_x\pm\mathrm{i}\epsilon_y)k_z+\epsilon_z(k_x\pm\mathrm{i}k_y)}{2},$$

$$\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2_0=\frac{3\epsilon_zk_z-\boldsymbol{\epsilon}\cdot\mathbf{k}}{\sqrt{6}}=\sqrt{\frac{3}{2}}\epsilon_zk_z.$$

The electric quadrupole transition intensities are proportional to $|T_{fi}|^2$, where the transition amplitude is $T_{fi}=\langle f|T|i\rangle$. Therefore, $|T_{fi}|^2=5\{P^2\otimes Q^2\}^0\{R^2\otimes S^2\}^0$, with $P^2=\{\boldsymbol{\epsilon}^*\otimes\mathbf{k}\}^2$, $Q^2=\langle f|\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2|i\rangle^*$, $R^2=\{\boldsymbol{\epsilon}\otimes\mathbf{k}\}^2$ and $S^2=\langle f|\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2|i\rangle$. The recoupling identity gives us

$$|T_{fi}|^2=5\{P^2\otimes Q^2\}^0\{R^2\otimes S^2\}^0=\sum_{a=0}^{4}(-1)^a\{P^2\otimes R^2\}^a\cdot\{Q^2\otimes S^2\}^a. \tag{16}$$

The apparent simplicity of this calculation is essentially due to the powerful tools given in [3]. A straightforward approach is quite heavy [12].

As in the electric dipole case, the term $a=0$ corresponds to the isotropic spectrum obtained by measuring a powder. Equation (C.3) gives us $\{P^2\otimes R^2\}^0=k^2/(2\sqrt{5})$ and the isotropic spectrum is

$$\langle|T_{fi}|^2\rangle=k^2\frac{\{Q^2\otimes S^2\}^0}{2\sqrt{5}}.$$

The calculation of this average in Cartesian coordinates is discussed in appendix A.

If $P^2=R^2$ (i.e. the x-rays are linearly polarized) or $Q^2=S^2$ (i.e. the sample is non-magnetic), then the terms $a=1$ and $a=3$ are zero. More generally, for any tensor T^a with integer rank a, $\{T^a\otimes T^a\}^c$ is zero if c is odd. This is due to the symmetry of the Clebsch–Gordan coefficients [2, 3] $(b\beta a\alpha|c\gamma)=(-1)^{a+b-c}(a\alpha b\beta|c\gamma)$:

$$\begin{aligned}\{T^a\otimes T^a\}^c_\gamma&=\sum_{\alpha,\beta}(a\alpha a\beta|c\gamma)T^a_\alpha T^a_\beta\\&=(-1)^{2a-c}\sum_{\beta,\alpha}(a\alpha a\beta|c\gamma)T^a_\beta T^a_\alpha\\&=(-1)^c\{T^a\otimes T^a\}^c_\gamma,\end{aligned}$$

where we first exchanged the summation variables α and β, then used the symmetry of the Clebsch–Gordan coefficients, the commutativity of T^a_α and T^a_β, and the fact that a is an integer.

Therefore, if we consider the case of linearly polarized x-rays or non-magnetic samples, only the terms $a=0$, 2 and 4 are possibly non-zero. The number of independent components depends on the crystal symmetry and is tabulated in [12]. The spherical tensors of [12] are related to the present spherical tensors by

$$\sigma^D(\ell,m)=-4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_f\frac{\{\mathbf{r}_{fi}\otimes\mathbf{r}_{fi}\}^\ell_m}{\sqrt{3}}\delta(E_\mathrm{f}-E_\mathrm{i}-\hbar\omega),$$

$$\sigma^Q(\ell,m)=\pi^2\alpha_0\hbar\omega k^2\sum_f\frac{\{Q^2\otimes S^2\}^\ell_m}{2\sqrt{5}}\delta(E_\mathrm{f}-E_\mathrm{i}-\hbar\omega),$$

where α_0 is the fine-structure constant.

5. Site symmetry

We now describe how to calculate the spherical tensor of a crystallographic site, assuming that it is invariant under the symmetry of the site. We recall that the symmetry group of a site consists of the operations of the space group that leave the site invariant. In a reference frame where the site is the origin, the symmetry group is isomorphic to a point group (i.e. a group of rotoinversions). We can work in a

reference frame corresponding either to the site symmetry or to the crystal symmetry. If we take the example of spinel ($MgAl_2O_4$), the crystal symmetry is cubic and a natural crystal frame is defined by three orthonormal vectors along the edges of the conventional cubic unit cell of the lattice. In spinel, the aluminum site with reduced coordinates $(0, 1/4, 3/4)$ has a threefold symmetry axis along the $(-1, 1, 1)$ direction. Therefore, it is natural to take the unit basis vector $\mathbf{e}'_3$ of the site frame along this direction. The unit basis vector $\mathbf{e}'_2$ is along the $(1, 1, 0)$ direction, which is a twofold symmetry axis of the site. The three vectors $\mathbf{e}'_1 = \mathbf{e}'_2 \times \mathbf{e}'_3$, $\mathbf{e}'_2$ and $\mathbf{e}'_3$ define the orthonormal site frame. In general, the orthonormal reference frames naturally associated with the crystal and with a specific site are different. Symmetrized tensors usually have fewer non-zero components in the site frame, but they are easier to calculate in the crystal frame. We shall describe the way to go from one reference frame to the other. Two examples are treated in detail: a spinel and a garnet.

5.1. Symmetrized tensor

If G is the space group of the crystal, then a site has a symmetry group G', which is a subgroup of G. The number of elements of G' is denoted by $|G'|$. To know the form of a spherical tensor invariant under the site symmetry, we start from an arbitrary spherical tensor T^ℓ (having the parity of the property we investigate) and we calculate the symmetrized tensor $\langle T^\ell \rangle$ by using the classical formula [6]

$$\langle T^\ell_m \rangle = \frac{1}{|G'|} \sum_g \epsilon(g) \sum_{m'=-\ell}^{\ell} T^\ell_{m'} D^\ell_{m'm}(g), \tag{17}$$

where g runs over the rotoinversion parts of the symmetry operations of the subgroup G'. In this section, the arguments g or h of D^ℓ and ϵ stand for the rotoinversion parts of the space group operations g and h.

From the physical point of view, equation (17) means that the tensor $\langle T^\ell \rangle$ is obtained by averaging over all the symmetry operations that leave the site invariant. From the mathematical point of view, we project onto the subspace that is invariant under any symmetry operation of G'. To check this, take any operation g in G' and evaluate the action of g on the symmetrized tensor. Using equation (17), where the elements of G' are now denoted by h, we find

$$\begin{aligned} g\langle T^\ell_m \rangle &= \frac{1}{|G'|} \sum_h \epsilon(h)\epsilon(g) \sum_{m'm''} T^\ell_{m''} D^\ell_{m''m'}(g) D^\ell_{m'm}(h) \\ &= \frac{1}{|G'|} \sum_h \epsilon(gh) \sum_{m''} T^\ell_{m''} D^\ell_{m''m}(gh) = \langle T^\ell_m \rangle. \end{aligned}$$

Indeed, G' being a group, the set of operations gh where h runs over G' is the same as the set of operations of G'.

5.2. Site and crystal frames

The rotoinversions g can be expressed either in the site frame or in the crystal frame. We shall see in our two examples that symmetrized tensors are simpler when expressed in the site frame. Moreover, some computer programs need to be used in the site frame[1]. However, the action of the rotoinversions on a vector $\mathbf{r}$ is easier to determine in the crystal frame, because they belong to the tabulated symmetry operations of the crystal [18]. Both cases will be treated in the examples of the following sections.

It is also necessary to describe precisely how to go from one reference frame to the other. If $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ are the orthonormal axes of the crystal frame and $\mathbf{e}'_1$, $\mathbf{e}'_2$, $\mathbf{e}'_3$ those of the site frame, there is an orthogonal matrix M such that $\mathbf{e}'_i = \sum_j M_{ij}\mathbf{e}_j$. This matrix defines a rotoinversion g by $(g\mathbf{r})_i = \sum_j M_{ij}\mathbf{r}_j$. If we take the example of spinel discussed at the beginning of section 5, if $\mathbf{e}_i$ are the orthonormal axes of the cubic unit cell and $\mathbf{e}'_i$ are the orthonormal axes of the site frame, then M is the rotation matrix representing the pure rotation g with Euler angles $(0, \arccos(1/\sqrt{3}), \pi/4)$. It is the inverse of the rotation matrix of equation (B.2). It can be checked that $\mathbf{e}'_3 = (-\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3)/\sqrt{3}$ (i.e. the threefold axis is the z-axis of the site along the $(-1, 1, 1)$ direction of the cube) and $\mathbf{e}'_2 = (\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2)/\sqrt{2}$ (i.e. the y axis of the site is along the $(1, 1, 0)$ direction of the cube). If h is a symmetry operation in the (cubic) crystal frame leaving the site invariant, the basis change formula of linear algebra implies that ghg^{-1} is the same symmetry operation in the (trigonal) site frame. A spherical tensor T^ℓ will be denoted by $T^\ell(3)$ when expressed in the trigonal site frame and by $T^\ell(4)$ when expressed in the cubic crystal frame. The arguments 3 and 4 mean that the z axis is along a threefold axis for a trigonal basis and a fourfold axis for a cubic basis. The relation between $T^\ell(3)$ and $T^\ell(4)$ is given by the formula

$$T^\ell_m(4) = \sum_{m'} T^\ell_{m'}(3) D^\ell_{m'm}(g). \tag{18}$$

We now give two examples.

5.3. The example of spinel

We illustrate this method with the example of the aluminum site in spinel $MgAl_2O_4$, which is the prototype of the spinel structural family. The spinel structure is derived from a face-centered-cubic close-packing of oxygen atoms with a space group symmetry $Fd\bar{3}m$. The conventional cubic cell contains eight formula units, i.e. 32 oxygen atoms with 24 cations in tetrahedral and pseudo-octahedral interstices. With origin choice 2 [18], the Mg^{2+} cations occupy eight tetrahedral sites, which are located at the special 8a Wyckoff positions $(1/8, 1/8, 1/8)$, with $\bar{4}3m$ (T_d) point symmetry. The Al^{3+} cations occupy 16 pseudo-octahedral sites at the special 16d Wyckoff positions $(0, 1/4, 3/4)$, with $\bar{3}m$ (D_{3d}) point symmetry. This symmetry corresponds to a small elongation of the octahedron along the trigonal axis, arising from a small departure of the position of the oxygen atoms from the perfect fcc arrangement. The O^{2-} ions are located at the Wyckoff positions 32e (u, u, u) with point symmetry $3m$.

[1] The most prominent example is the package of multiplet programs written by Cowan, Butler, Thole, Ogasawara and Searle [13–17].

5.3.1. The site frame. The simplest expressions are obtained when the reference frame of the site is used. The point group of the site we consider is D_{3d}. The group D_{3d} has six pure rotations and the same six rotations multiplied by the inversion. We assume that the property we investigate is represented by an even tensor, so that we only have to consider the six pure rotations. It is natural to take the z-axis along the threefold axis and the y axis along one of the C_2 axes. The formulae do not depend on which C_2 axis is chosen. However, they would be different if the y axis were chosen, for example, between two C_2 axes. The six pure rotations are the unit, the C_3 rotation about the z-axis through the angle $2\pi/3$, its square C_3^2, the C_2 rotation about the y-axis through the angle π and the other two rotations C_3C_2 and $C_3^2C_2$. These rotations have Euler angles $(0, 0, 0)$, $(0, 0, 2\pi/3)$, $(0, 0, 4\pi/3)$, $(0, \pi, 0)$, $(0, \pi, 4\pi/3)$ and $(0, \pi, 2\pi/3)$, respectively. These rotations will be denoted by $R_1, \ldots, R_6$, respectively.

To calculate the symmetrized tensors for this site, we use equation (17). The special cases given in appendix B.3.1 enable us to show that $D^\ell_{m'm}(R_1) = \delta_{m'm}$, $D^\ell_{m'm}(R_2) = \delta_{m'm}e^{-2mi\pi/3}$ and $D^\ell_{m'm}(R_3) = \delta_{m'm}e^{-4mi\pi/3}$. Therefore, the sum $\sum_{j=1}^3 D^\ell_{m'm}(R_j)$ is $3\delta_{m'm}$ if m is an integer multiple of 3, and zero otherwise. We calculate the Wigner matrices for the other three rotations and we obtain

$$\frac{1}{|G'|}\sum_{R'} D^\ell_{m'm}(R') = \frac{1}{6}\sum_{j=1}^{6} D^\ell_{m'm}(R_j) = \frac{\delta_{m'm} + (-1)^{\ell-m}\delta_{m,-m'}}{2}$$

if m and m' are integer multiples of 3, and zero otherwise. Equation (17) is then applied to a general fourth-rank tensor $T^4_m(3)$, where the argument (3) denotes the trigonal axes, and we obtain the non-zero components of the symmetrized tensor $\langle T^4_m(3)\rangle$,

$$\langle T^4_0(3)\rangle = T^4_0(3),$$

$$\langle T^4_3(3)\rangle = -\langle T^4_{-3}(3)\rangle = \frac{T^4_3(3) - T^4_{-3}(3)}{2}.$$

For the second-rank tensor, all symmetrized components are zero, except for $\langle T^2_0(3)\rangle = T^2_0(3)$. Of course, we also have the relation $\langle T^0_0(3)\rangle = T^0_0(3)$, which is valid for any group. We now show that time-reversal symmetry implies that the symmetrized tensors are real. According to equation (4) $(T^\ell_0)^* = T^\ell_0$, so that T^ℓ_0 is real. Still, by equation (4) we have $(T^\ell_3)^* = -T^\ell_{-3}$. Thus, $\langle T^4_3(3)\rangle^* = (-T^4_{-3}(3) + T^4_3(3))/2 = \langle T^4_3(3)\rangle$ is real as well.

In x-ray absorption spectra, the symmetrized tensors are spectral functions depending on the photon energy. For the example of the electric quadrupole transitions we take, for each energy $\hbar\omega$,

$$T^\ell = \pi^2\alpha_0\hbar\omega \times \sum_f \{\langle f|\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2|i\rangle^*\otimes\langle f|\{\mathbf{r}\otimes\mathbf{r}\}^2|i\rangle\}^\ell \delta(E_f - E_i - \hbar\omega),$$

where α_0 is the fine-structure constant and E_i and E_f the energies of the initial and final states. The symmetrized tensors $\langle T^\ell(3)\rangle$ can be calculated by multiplet programs. The value of these tensors for a chromium atom substituting for aluminum in spinel is given in figure 1 (see [1] for more details).

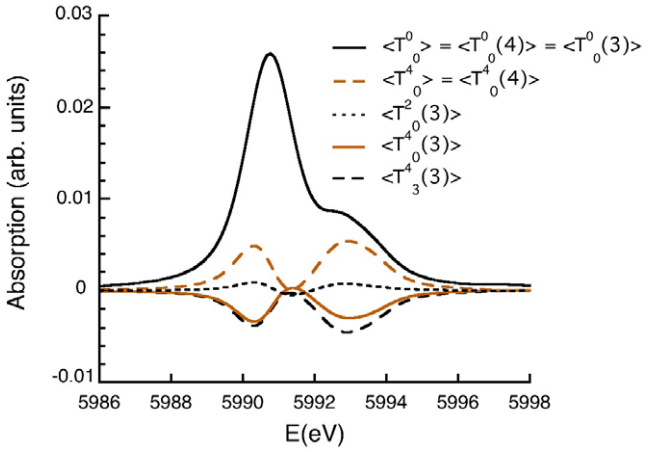

Figure 1. The symmetrized tensors $\langle T^0_0(3)\rangle$, $\langle T^2_0(3)\rangle$, $\langle T^4_0(3)\rangle$ and $\langle T^4_3(3)\rangle$ in the site frame, for the electric quadrupole transitions of the K edge of a chromium atom substituting for aluminum in spinel. After averaging over the sites, only the symmetrized tensors $\langle T^0_0\rangle$ and $\langle T^4_0\rangle$ remain as independent parameters.

5.3.2. The crystal frame. We consider now the same average in the crystal frame. The Al site with reduced coordinates $(0, 1/4, 3/4)$ has a threefold axis along the $(-1, 1, 1)$ direction and a twofold axis along the $(0, 1, 0)$ direction. Therefore, the six pure rotations of D_{3d} are now (i) the identity, denoted by (x, y, z), (ii) a C_3 rotation about $(-1, 1, 1)$, denoted by $(-y, z, -x)$, (iii) its square $(-z, -x, y)$, (iv) a rotation of π about $(1, 1, 0)$ denoted by $(y, x, -z)$, (v) a rotation of π about $(1, 0, 1)$ denoted by $(z, -y, x)$ and (vi) a rotation of π about $(0, 1, -1)$ denoted by $(-x, -z, -y)$. The notation used for the rotations is the result of the operation $R\mathbf{r}$ in the cubic axes. For example, the C_3 rotation gives

$$R\mathbf{r} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y \\ z \\ -x \end{pmatrix}.$$

The corresponding Euler angles are $(0, 0, 0)$, $(\pi/2, \pi/2, 0)$, $(\pi, \pi/2, \pi/2)$, $(0, \pi, \pi/2)$, $(0, \pi/2, \pi)$ and $(3\pi/2, \pi/2, 3\pi/2)$.

We apply again equation (17) to the general second-rank tensor $T^2_m(4)$, where the argument (4) stands for the cubic axes. This gives us the symmetrized tensor $\langle T^2(4)\rangle$

$$\begin{aligned} \langle T^2_0(4)\rangle &= 0, \\ \langle T^2_{-2}(4)\rangle &= \langle T^2_2(4)\rangle^* = -i\lambda, \\ \langle T^2_{-1}(4)\rangle &= -\langle T^2_1(4)\rangle^* = (1+i)\lambda, \end{aligned} \tag{19}$$

with

$$\lambda = \frac{\mathrm{Im}\, T^2_2(4) - \mathrm{Re}\, T^2_1(4) + \mathrm{Im}\, T^2_1(4)}{3},$$

where we have used time-reversal symmetry as in equation (4).

Note that λ is real. For the tensor $\langle T^4(4)\rangle$,

$$\begin{aligned}\langle T^4_0(4)\rangle &= \sqrt{\tfrac{14}{5}}\langle T^4_4(4)\rangle = \sqrt{\tfrac{14}{5}}\langle T^4_{-4}(4)\rangle^* = \xi,\\ \langle T^4_{-3}(4)\rangle &= -\langle T^4_3(4)\rangle^* = (1-i)\sqrt{7}\zeta,\\ \langle T^4_{-2}(4)\rangle &= \langle T^4_2(4)\rangle^* = 2i\sqrt{2}\zeta,\\ \langle T^4_{-1}(4)\rangle &= -\langle T^4_1(4)\rangle^* = (1+i)\zeta,\end{aligned} \tag{20}$$

with

$$\xi = \frac{7T^4_0(4) + \sqrt{70}\,\mathrm{Re}\,T^4_4(4)}{12},$$

$$\zeta = -\{\sqrt{7}(\mathrm{Re}\,T^4_3(4) + \mathrm{Im}\,T^4_3(4)) + 2\sqrt{2}\,\mathrm{Im}\,T^4_2(4) + \mathrm{Re}\,T^4_1(4) - \mathrm{Im}\,T^4_1(4)\}/24.$$

Note that ξ and ζ are real.

5.3.3. From site to crystal frame. From this example, it is clear that the symmetrized tensor $\langle T^\ell(3)\rangle$ in the site frame is much simpler than the same tensor $\langle T^\ell(4)\rangle$ in the crystal frame. The relation between the trigonal and cubic axes is worked out in appendix B.4.

To go from one to the other we apply equation (18) and we obtain the relations

$$\langle T^4_0(4)\rangle = -\frac{7\langle T^4_0(3)\rangle + 2\sqrt{70}\langle T^4_3(3)\rangle}{18}, \tag{21}$$

$$\langle T^4_{-2}(4)\rangle = \mathrm{i}\frac{\sqrt{10}\langle T^4_0(3)\rangle - \sqrt{7}\langle T^4_3(3)\rangle}{9}. \tag{22}$$

We recover equations (20) with

$$\zeta = \frac{2\sqrt{5}\langle T^4_0(3)\rangle - \sqrt{14}\langle T^4_3(3)\rangle}{36},$$

$$\xi = -\frac{7\langle T^4_0(3)\rangle + 2\sqrt{70}\langle T^4_3(3)\rangle}{18}.$$

For the second-rank tensor we find equations (19) with $\lambda = -\langle T^2_0(3)\rangle/\sqrt{6}$. For the zeroth-rank tensor we have obviously $\langle T^0_0(4)\rangle = \langle T^0_0(3)\rangle$.

5.4. The example of garnet

We consider now the Al site in garnet with the example of grossular $Ca_3Al_2(SiO_3)_4$, which is a cubic mineral with the space group $Ia\bar{3}d$. The conventional cubic cell contains 96 oxygen, 24 calcium, 24 silicium and 16 aluminum atoms. The Al^{3+} cations are at the 16a Wyckoff positions. We put vanadium at the Al site $(1/2, 1/2, 0)$, which is a slightly distorted octahedron, with a small elongation along the $(-1, 1, 1)$ axis of the cube, and has the $\bar{3}$ (C_{3i}) point symmetry.

We calculate the symmetrized tensor in the site frame as for spinel, but with the smaller symmetry group C_{3i}.

We find that the non-zero tensor components are [12] $\langle T^4_{-3}(3)\rangle$, $\langle T^4_0(3)\rangle$, $\langle T^4_3(3)\rangle$, $\langle T^2_0(3)\rangle$ and $\langle T^0_0(3)\rangle$, as illustrated in figure 2 (see [19] for more details).

It would not be very illuminating to calculate directly the symmetrized tensor in the crystal frame. It is more interesting to rotate the tensor. Indeed, when the site has a C_{3i} symmetry group, the z-axis of the orthonormal site frame is specified by the rotation axis, but the y-axis is arbitrary in the plane perpendicular to the rotation axis. This arbitrariness can be quite useful. For instance, the parametrization of the crystal-field Hamiltonian is simplified by choosing the y-axis so that a crystal-field parameter is set to zero (see [14] p 184). This simplifies the calculation of the eigenstates but the parameter reappears as the angle α between the y-axis and the $(1, 1, 0)$ direction of the cube in the plane perpendicular to the $(-1, 1, 1)$ direction.

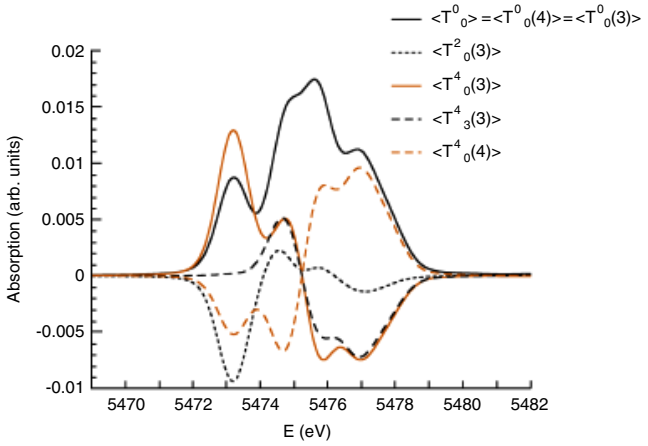

Figure 2. The symmetrized tensors $\langle T^0_0(3)\rangle$, $\langle T^2_0(3)\rangle$, $\langle T^4_0(3)\rangle$ and $\langle T^4_3(3)\rangle$ in the site frame, as well as $\langle T^4_0(4)\rangle$ (for $\alpha = 0$) in the crystal frame, for the electric quadrupole transitions at the K edge of a vanadium atom substituting for aluminum in grossular garnet.

The corresponding rotation matrix is

$$R = \sqrt{\frac{2}{3}}\begin{pmatrix}\cos(\alpha+\pi/3) & \cos(\alpha+2\pi/3) & \cos\alpha\\ \sin(\alpha+\pi/3) & \sin(\alpha+2\pi/3) & \sin\alpha\\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2}\end{pmatrix}.$$

The Euler angles are α, $\beta = \arccos(1/\sqrt{3})$ and $\gamma = \pi/4$. The angle α describes a rotation about the axis $(-1, 1, 1)$. Therefore, the α dependence of the result is very simple: $T^\ell_m(\alpha) = T^\ell_m(0)\mathrm{e}^{-mi\alpha}$, because the corresponding Wigner matrix is $D^\ell_{m'm} = \delta_{mm'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\alpha}$.

To calculate the symmetrized tensor $\langle T^4_m(4)\rangle$ in the cubic axes, we use equation (18), we put $s = \langle T^4_0(3)\rangle$, $t_r + \mathrm{i}t_i = \mathrm{e}^{-3\mathrm{i}\alpha}\langle T^4_3(3)\rangle$ and we obtain

$$\begin{aligned}\langle T^4_{-4}(4)\rangle &= \langle T^4_4(4)\rangle^* = -\frac{\sqrt{70}s + 20t_r - 12\mathrm{i}\sqrt{3}t_i}{36},\\ \langle T^4_{-3}(4)\rangle &= -\langle T^4_3(4)\rangle^* = (1-i)\frac{2\sqrt{35}s - 7\sqrt{2}t_r + 3\mathrm{i}\sqrt{6}t_i}{36},\\ \langle T^4_{-2}(4)\rangle &= \langle T^4_2(4)\rangle^* = \mathrm{i}\frac{\sqrt{10}s - \sqrt{7}t_r}{9},\\ \langle T^4_{-1}(4)\rangle &= -\langle T^4_1(4)\rangle^* = (1+i)\frac{2\sqrt{5}s - \sqrt{14}t_r + 3\mathrm{i}\sqrt{42}t_i}{36},\\ \langle T^4_0(4)\rangle &= -\frac{7s + 2\sqrt{70}t_r}{18}.\end{aligned} \tag{23}$$

The symmetrized second-rank tensor in the cubic crystal frame is

$$\langle T^2_0(4)\rangle = 0,$$

$$\langle T^2_{-2}(4)\rangle = \langle T^2_2(4)\rangle^* = -\mathrm{i}\lambda,$$

$$\langle T^2_{-1}(4)\rangle = -\langle T^2_1(4)\rangle^* = (1+i)\lambda,$$

where $\lambda = -\langle T^2_0(3)\rangle/\sqrt{6}$ is real.

The effect of the angle α on the experimental spectrum can be considerable, as is illustrated in figure 3.

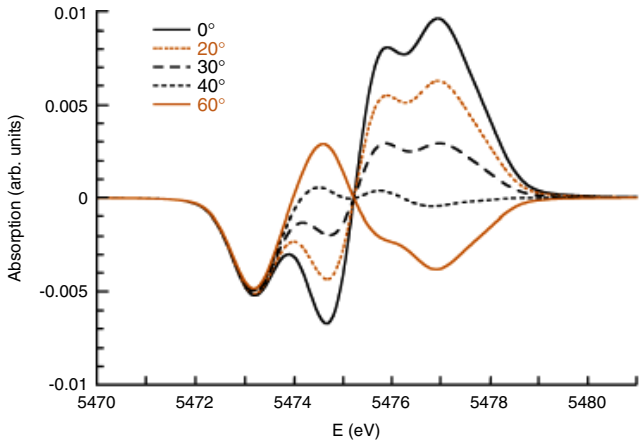

Figure 3. The symmetrized tensor $\langle T^4_0(4)\rangle$ in the crystal frame as a function of α, for the electric quadrupole transitions at the K edge of a vanadium atom substituting for aluminum in grossular garnet.

6. From site symmetry to crystal symmetry

We consider in this section another type of problem. We assume that we have calculated a symmetrized tensor $\langle T^\ell\rangle$ for a certain site A. We want to know the value of the same tensor for all the sites equivalent to A. In the first section, we describe how this can be done. In an x-ray absorption measurement, we measure the average of the signals coming from all sites of the crystal. We present two ways to calculate the average spectrum: the coset method and the brute force method. Finally, we treat the examples of spinel and garnet.

6.1. Changing site

In general, the symmetry of the crystal generates several equivalent sites. Assume that we have calculated a physical property described by a spherical tensor T^ℓ for a given site A. We want to calculate the same property for the equivalent site B.

If $\mathbf{r}_\mathrm{A}$ and $\mathbf{r}_\mathrm{B}$ are the position vectors of sites A and B, there is a symmetry operation g of the space group such that $\mathbf{r}_\mathrm{B} = g\mathbf{r}_\mathrm{A}$. If we denote by G_A and G_B the symmetry groups of sites A and B, then any rotoinversion h of G_A is transformed by g into the rotoinversion ghg^{-1} of G_B. A word of caution is in order here. There are two ways to consider h. If it is an element of the space group, it is generally not written as a rotoinversion because it can contain a translation when site A is not at (0, 0, 0). If the origin of the crystal frame is translated to A, then h is a rotoinversion but g contains now an additional translation. In practice, we can drop the translation of g and keep only its rotoinversion part. This will be done implicitly in the following (i.e. h and g will stand for the rotoinversion parts of the space group operations h and g).

The tensor $T^\ell(\mathrm{B})$ at site B is related to the tensor $T^\ell(\mathrm{A})$ at site A by the relation

$$T^\ell_m(\mathrm{B}) = \epsilon(g)\sum_{m'=-\ell}^{\ell} T^\ell_{m'}(\mathrm{A})D^\ell_{m'm}(g^{-1}). \tag{24}$$

We are now facing a typical subtlety of crystal symmetry. From equation (18), we could have expected the argument of the Wigner matrix to be g instead of g^{-1}. This is actually not the case because, by moving the atoms of the crystal, the operation g transports the reference frame of the site. Therefore, we are in the passive point of view and we need to use g^{-1} since our convention uses the active point of view.

To check this, we calculate the symmetrized tensor around B.

$$\langle T^\ell_m(\mathrm{B})\rangle = \frac{1}{|G_\mathrm{B}|}\sum_{h_\mathrm{B}\in G_\mathrm{B}}\epsilon(h_\mathrm{B})\sum_{m'=-\ell}^{\ell} T^\ell_{m'}(\mathrm{B})D^\ell_{m'm}(h_\mathrm{B}).$$

Now, we can use the fact that, for each rotoinversion h_B of G_B there is a unique rotoinversion h_A of G_A such that $h_\mathrm{B} = gh_\mathrm{A}g^{-1}$. Therefore,

$$\langle T^\ell_m(\mathrm{B})\rangle = \frac{1}{|G_\mathrm{A}|}\sum_{h_\mathrm{A}\in G_\mathrm{A}}\epsilon(gh_\mathrm{A}g^{-1}) \times \sum_{m'=-\ell}^{\ell} T^\ell_{m'}(\mathrm{B})D^\ell_{m'm}(gh_\mathrm{A}g^{-1}),$$

where we used $|G_\mathrm{A}| = |G_\mathrm{B}|$, a consequence of the isomorphism between G_A and G_B. We see that this is only compatible with the transformations $T^\ell(\mathrm{B}) = \epsilon(g)T^\ell(\mathrm{A})D^\ell(g^{-1})$ and $\langle T^\ell(\mathrm{B})\rangle = \epsilon(g)\langle T^\ell(\mathrm{A})\rangle D^\ell(g^{-1})$.

6.2. Changing the x-ray beam

If we have calculated the spectrum of site A for a given incident x-ray beam, it is possible to obtain the spectrum of any site equivalent to A by calculating the spectrum of site A for a rotated x-ray beam. This is physically clear because, if you rotate both the crystal and the x-ray, the spectrum does not change. Thus, if site A is measured with a polarization $\boldsymbol{\epsilon}$ and a wavevector $\mathbf{k}$, the spectrum obtained by applying the rotoinversion g on the crystal around A is same as the spectrum of the crystal in its original position, measured with a polarization $g^{-1}\boldsymbol{\epsilon}$ and a wavevector $g^{-1}\mathbf{k}$. To show this, we prove more generally that, if P^a and Q^a are two ath-rank tensors, then $P^a \cdot (gQ^a) = \epsilon_P(g)\epsilon_Q(g)(g^{-1}P^a)\cdot Q^a$. Equations (3) and (13) give us

$$P^a\cdot(gQ^a) = \epsilon_Q(g)P^a\cdot(Q^aD^a(g)) = \epsilon_Q(g)\sum_{\alpha\beta}(-1)^\alpha P^a_{-\alpha}Q^a_\beta D^a_{\beta\alpha}(g).$$

The symmetry relation (see [3], p 79) $D^a_{\beta\alpha}(g) = (-1)^{\beta-\alpha} D^a_{-\alpha-\beta}(g^{-1})$ enables us to write

$$\begin{aligned} P^a \cdot (gQ^a) &= \epsilon_Q(g) \sum_{\alpha\beta} (-1)^\beta P^a_{-\alpha} D^a_{-\alpha-\beta}(g^{-1}) Q^a_\beta \\ &= \epsilon_Q(g) \sum_{\beta} (-1)^\beta (P^a D^a(g^{-1}))_{-\beta} Q^a_\beta \\ &= \epsilon_Q(g)\epsilon_P(g)(g^{-1}P^a) \cdot Q^a, \end{aligned}$$

because $g^{-1}P^a = \epsilon(g^{-1})P^a D^a(g^{-1})$ and $\epsilon(g)\epsilon(g^{-1}) = 1$.

For the example of the electric dipole transition probability (15) we find

$$\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a \cdot g(\{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a) = g^{-1}(\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a) \cdot \{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a. \quad (25)$$

It remains to prove that the rotation of $\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a$ corresponds to the rotation of $\boldsymbol{\epsilon}^*$ and $\boldsymbol{\epsilon}$. This is done by using the following identity:

$$g\{P^a \otimes Q^b\}^c = \{(gP^a) \otimes (gQ^b)\}^c.$$

To demonstrate the latter identity, we write the action of a rotoinversion g in terms of the parity operators and the Wigner matrices, and we write the coupled tensor in terms of the Clebsch–Gordan coefficients:

$$g\{P^a \otimes Q^b\}^c_\gamma = \epsilon_P(g)\epsilon_Q(g) \sum_{\alpha\beta\gamma'} (a\alpha b\beta|c\gamma') P^a_\alpha Q^b_\beta D^c_{\gamma'\gamma}(g). \quad (26)$$

The classical identity (C.4) transforms this expression into

$$\begin{aligned} g\{P^a \otimes Q^b\}^c_\gamma &= \epsilon_P(g)\epsilon_Q(g) \\ &\quad \times \sum_{\alpha\beta\alpha'\beta'} (a\alpha' b\beta'|c\gamma) P^a_\alpha Q^b_\beta D^a_{\alpha\alpha'}(g) D^b_{\beta\beta'}(g) \\ &= \sum_{\alpha'\beta'} (a\alpha' b\beta'|c\gamma)(gP)^a_{\alpha'}(gQ)^b_{\beta'} = \{(gP^a) \otimes (gQ^b)\}^c_\gamma. \end{aligned}$$

Equations (25) and (26) yield

$$\{\boldsymbol{\epsilon}^* \otimes \boldsymbol{\epsilon}\}^a \cdot g(\{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a) = \{(g^{-1}\boldsymbol{\epsilon}^*) \otimes (g^{-1}\boldsymbol{\epsilon})\}^a \cdot \{\mathbf{r}^*_{fi} \otimes \mathbf{r}_{fi}\}^a.$$

In other words, transforming the crystal by g gives the same result as transforming the x-ray beam by g^{-1}. The same result is true for the electric quadrupole transition probabilities, except for the fact that $\mathbf{k}$ is rotated by g^{-1} as well.

6.3. The coset method

The coset method is a powerful way to calculate the tensor averaged over the crystal from the tensor symmetrized over a single site. However, to make it work, we first need to modify the space group G. For this purpose, we choose a (not necessarily primitive) unit cell of the crystal. There is a group of translations T such that the action of T on the unit cell generates the crystal. We also assume that the group T is invariant under the operations of the point group of G (i.e. the set of rotoinversion parts of the operations of G). If we take the example of spinel, we can choose as a unit cell the conventional cubic cell, which is not primitive. The group T is generated by the pure translations along three orthogonal edges of the cube. If we choose the primitive rhombohedral cell, the group T will be generated by the rhombohedral axes.

To define the *reduced space group* $\overline{G}$, we first consider an equivalence relation where two space group operations are equivalent if their translational parts differ by an element of T. Then, the elements of $\overline{G}$ are the equivalence classes of G under this equivalence relation. We assume that the group T is invariant under the operations of the point group of the space group G. Thus, the product in G induces a product in $\overline{G}$ and $\overline{G}$ is a group. More intuitively, the operations of $\overline{G}$ can be obtained from the operations of G by applying periodic boundary conditions to the unit cell. Consider for instance the symmetry operation $g\mathbf{r} = (y + 1/4, x + 3/4, -z + 1/2)$. We have $g^2\mathbf{r} = (x + 1, y + 1, z)$ in G but $g^2\mathbf{r} = (x, y, z)$ in $\overline{G}$ because of the periodic boundary conditions. The group $\overline{G}$ has a very handy property: it is finite [4].

6.3.1. Mathematical aspects. We first introduce some mathematical concepts [6]. If g is an element of a group G and H a subgroup of G, the set $gH = \{gh : h \in H\}$ is called a *coset*. If we take two elements g and g' of G, then gH and $g'H$ are either identical or disjoint (i.e. they have no element in common). The number of different cosets is $n = |G|/|H|$ (it is an integer by the Euler–Lagrange theorem [6]), and the number of elements in each coset is $|H|$. Moreover, every element of G belongs to one and only one coset. Therefore, if we pick up an arbitrary element g_i in each coset, we have $G = g_1H \cup \cdots \cup g_nH$ and each g_i is called a *representative* of its coset.

6.3.2. Cosets in a crystal. We now apply these concepts to a crystal. We take the crystal symmetry group to be $\overline{G}$. By definition, the symmetry group of a site A is the set of operations of the space group G that leave site A invariant. It is the same as the set of operations of $\overline{G}$ that leave A invariant [4]. More precisely, if $\mathbf{r}_\mathrm{A}$ is the coordinate vector of site A, then $G_\mathrm{A} = \{g \in \overline{G} | g(\mathbf{r}_\mathrm{A}) = \mathbf{r}_\mathrm{A}\}$. It is clear that G_A is isomorphic to a subgroup of $\overline{G}$. In the unit cell, the number of sites equivalent to A is $n = |\overline{G}|/|G_\mathrm{A}|$. The group $\overline{G}$ is partitioned into n cosets $g_1G_\mathrm{A}, \ldots, g_nG_\mathrm{A}$. All the elements of a given coset send site A to the *same* equivalent site.

The symmetrized tensor $\langle T^\ell \rangle_X$ over the full crystal is obtained from the site-symmetrized tensor $\langle T^\ell \rangle_\mathrm{A}$ by the operation

$$\langle T^\ell \rangle_X = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \epsilon(g_i) \langle T^\ell \rangle_\mathrm{A} D^\ell(g_i^{-1}). \quad (27)$$

Equation (27) can be described by saying that, starting from the average over the symmetry of site A, we go to all equivalent sites with g_i and we average over the symmetry of these other sites.

We show now that equation (27) gives the same result as an average over all crystal symmetry operations. We already know that

$$\begin{aligned} \langle T^\ell \rangle_\mathrm{A} &= \frac{1}{|G_\mathrm{A}|} \sum_{h \in G_\mathrm{A}} \epsilon(h) T^\ell D^\ell(h) \\ &= \frac{1}{|G_\mathrm{A}|} \sum_{h \in G_\mathrm{A}} \epsilon(h) T^\ell D^\ell(h^{-1}), \end{aligned}$$

because the sum over the elements of a group is the same as the sum over the inverse elements of this group and $\epsilon(h^{-1}) = \epsilon(h)$. Therefore

$$\begin{aligned}\langle T^\ell\rangle_X &= \frac{1}{n|G_A|}\sum_{i=1}^{n}\sum_{h\in G_A}\epsilon(h)\epsilon(g_i)T^\ell D^\ell(h^{-1})D^\ell(g_i^{-1})\\ &= \frac{1}{|\overline{G}|}\sum_{i=1}^{n}\sum_{h\in G_A}\epsilon(hg_i)T^\ell D^\ell(h^{-1}g_i^{-1})\\ &= \frac{1}{|\overline{G}|}\sum_{i=1}^{n}\sum_{h\in G_A}\epsilon(g_ih)T^\ell D^\ell((g_ih)^{-1})\\ &= \frac{1}{|\overline{G}|}\sum_{g\in\overline{G}}\epsilon(g)T^\ell D^\ell(g),\end{aligned}$$

where we used $(g_ih)^{-1} = h^{-1}g_i^{-1}$ and $|\overline{G}| = n|G_A|$. Note that the proof holds because we defined cosets to be g_iG_A (i.e. left cosets) and not G_Ag_i (i.e. right cosets).

In other words, the average over the site symmetry followed by the average over the sites gives the average over the crystal symmetry. This can be considered as a factorization of the average, because $\sum_g = \sum_h\sum_{g_i^{-1}}$. It can be checked that the result of equation (27) is the same if we replace g_i by any g_i' in g_iG_A. We illustrate the coset method with our two favorite examples, spinel and garnet.

6.3.3. The example of spinel. We call the site (0, 1/4, 3/4) of the spinel structure site A. The reduced space group $\overline{G}$ has 192 operations[2]. Twelve of them leave site A invariant: (x, y, z), $(-z+3/4, -x+1/4, y+1/2)$, $(-y+1/4, z-1/2, -x+3/4)$, $(y-1/4, x+1/4, -z+3/2)$, $(-x, 1-z, 1-y)$, $(z-3/4, -y+1/2, x+3/4)$, $(-x, -y+1/2, -z+3/2)$, $(z-3/4, x+1/4, 1-y)$, $(y-1/4, 1-z, x+3/4)$, $(-y+1/4, -x+1/4, z)$, $(x, z-1/2, y+1/2)$, and $(-z+3/4, y, -x+3/4)$. This set of 12 operations defines a group isomorphic to D_{3d}. The isomorphism φ is described explicitly as follows. If $\mathbf{r}_A$ is the coordinate vector of site A, for any operation g of the set, we define the operation $\varphi(g)$ by $\varphi(g)(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}+\mathbf{r}_A) - \mathbf{r}_A$. In practice, $\varphi(g)$ is obtained by removing the translation of g. The map φ is an isomorphism because $\varphi(g'g) = \varphi(g')\varphi(g)$:

$$\begin{aligned}&\varphi(g')\varphi(g)(\mathbf{r}) = \varphi(g')(g(\mathbf{r}+\mathbf{r}_A) - \mathbf{r}_A)\\ &\quad = (g'g)(\mathbf{r}+\mathbf{r}_A) - \mathbf{r}_A = \varphi(g'g)(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

and it can be checked that the images by φ of the first six operations are the rotations listed in section 5.3.2, the images of the other six operations are the same rotations multiplied by the inversion. The space group operations g are selected by the condition that the site is fixed: $g(\mathbf{r}_A) = \mathbf{r}_A$. Thus, the origin is a fixed point of $\varphi(g)$: $\varphi(g)(0) = g(\mathbf{r}_A) - \mathbf{r}_A = 0$.

There are 16 sites equivalent to A because the ratio $|Fd\bar{3}m|/|D_{3d}|$ is 16. However, each site is equivalent to three other sites by pure lattice translations with translation vectors (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) and (0, 1/2, 1/2). The x-ray spectrum of these sites will be equal because their orientations with respect to the x-ray beam are the same. Therefore, we are left with four equivalent sites: A itself and the sites with coordinates (1/4, 3/4, 0), (3/4, 0, 1/4) and (1/2, 1/2, 1/2). A representative of the coset corresponding to each of these sites is (y, z, x), (z, x, y) and $(-x+1/2, y+1/4, z-1/4)$.

6.3.4. The example of garnet. We consider now site A as the Al site in grossular garnet with coordinates (1/2, 1/2, 0). It is invariant by the following six operations: identity, (x, y, z); rotation through $2\pi/3$ about the $(-1, 1, 1)$ axis, $(1-y, z+1/2, -x+1/2)$; rotation through $4\pi/3$ about the $(-1, 1, 1)$ axis, $(-z+1/2, 1-x, y-1/2)$; and the same operations multiplied by the inversion, $(1-x, 1-y, -z)$, $(y, -z+1/2, x-1/2)$ and $(z+1/2, x, -y+1/2)$. This group is C_{3i}. The number of cosets (i.e. the number of sites equivalent to A) is $|Ia\bar{3}d|/|C_{3i}| = 16$. If we remove the lattice translation (1/2, 1/2, 1/2) we are left with eight equivalent sites.

The approach in terms of cosets is quite powerful in practice because it completely avoids the explicit description of the sites and of the geometric operations that transform a specific site into another one. Many programs compute the symmetry operations of the sites (for example Quantum-ESPRESSO [20]). It is thus enough to take one of these sites, to choose any representative g_i in each coset and to calculate the contribution of all equivalent sites by the formula $\epsilon(g_i)\langle T^\ell\rangle_A D^\ell(g_i^{-1})$. The average over the crystal is then obtained with equation (27).

6.4. The brute force method

If one is not interested in the contribution of each site to the spectrum of the crystal, a still simpler solution is to take the average of $\langle T^\ell\rangle_A$ over all the symmetry operations of the crystal. This is not very clever because the site operations have already been taken into account and we average over them a second time, but this method can simplify the computer implementation.

We show now that averaging the site-symmetrized tensor over all the symmetry operations of the crystal gives the same result as the coset method.

$$\begin{aligned}&\frac{1}{|\overline{G}|}\sum_{g\in\overline{G}}\epsilon(g)\langle T^\ell\rangle_A D^\ell(g)\\ &\quad = \frac{1}{|G_A||\overline{G}|}\sum_{h\in G_A}\sum_{g\in\overline{G}}\epsilon(h)\epsilon(g)T^\ell D^\ell(h)D^\ell(g)\\ &\quad = \frac{1}{n|G_A|^2}\sum_{h,h'\in G_A}\sum_i\epsilon(h)\epsilon(h')\epsilon(g_i)\\ &\qquad\times T^\ell D^\ell(h)D^\ell(h')D^\ell(g_i^{-1})\\ &\quad = \frac{1}{n|G_A|}\sum_{h\in G_A}\sum_i\epsilon(h)\epsilon(g_i)T^\ell D^\ell(h)D^\ell(g_i^{-1})\\ &\quad = \langle T^\ell\rangle_X,\end{aligned}$$

where we used the identity $\sum_{h,h'\in G_A}\epsilon(hh')D^\ell(hh') = |G_A|\sum_{h\in G_A}\epsilon(h)D^\ell(h)$. This equation is readily established by noting that, in the sum $\sum_{h,h'\in G_A}$, each group element appears exactly $|G_A|$ times.

Therefore, the average over all the symmetry operations of the crystal gives the same result as the average over the sites, irrespective of the number of equivalent sites.

[2] This is because we use the conventional cubic unit cell [18]. Using a primitive (rhombohedral) unit cell reduces this number to 48.

6.5. The case of spinel

We illustrate the coset method with the case of spinel. We first notice that the absorption cross-section is invariant under a translation of the Bravais lattice, because such a translation multiplies the wavefunction by a phase (independent of $\mathbf{r}$) that disappears in the square modulus. Therefore, by removing the translations, we can replace the representatives of the four cosets given in section 6.3.3 by the four rotations about the z-axis of the crystal through angles 0, $\pi/2$, π and $3\pi/2$. For a fourth-rank tensor, the average over these coset operations is rather drastic. The only non-zero elements of the matrix $M = (1/4)\sum_i D^4(g_i^{-1})$ are $M(-4,-4) = M(0,0) = M(4,4) = 1$. Therefore, the crystal-averaged fourth-rank tensor is $\langle T^4\rangle_X = \langle T^4(4)\rangle M$:

$$\langle T_0^4\rangle_X = \sqrt{\tfrac{14}{5}}\langle T_4^4\rangle_X = \sqrt{\tfrac{14}{5}}\langle T_{-4}^4\rangle_X = \langle T_0^4(4)\rangle.$$

The relation between $\langle T_0^4(4)\rangle$ and the site-symmetrized tensor in the trigonal axes is given by equation (21).

For a second-rank tensor, the matrix $M = (1/4)\sum_i D^2(g_i^{-1})$ has a single non-zero element: $M(0,0) = 1$. Therefore $\langle T_0^2\rangle_X = 0$, as expected [12].

6.6. The case of garnet

To calculate the spherical tensor of garnet, we use the brute force method and calculate $M = (1/48)\sum_g D^\ell(g)$, where the sum runs over all the symmetry operations of the cube and the tensor is assumed to be even.

For $\ell = 4$, the only non-zero matrix elements are

$$M(4,4) = M(-4,4) = M(4,-4) = M(-4,-4) = \tfrac{5}{24},$$

$$M(4,0) = M(0,4) = M(0,-4) = M(-4,0) = \tfrac{\sqrt{70}}{24},$$

$$M(0,0) = \tfrac{7}{12}.$$

Therefore, the only non-zero components of a fourth-rank tensor are

$$\langle T_0^4\rangle_X = \sqrt{\frac{14}{5}}\langle T_4^4\rangle_X = \sqrt{\frac{14}{5}}\langle T_{-4}^4\rangle_X = \langle T_0^4(4)\rangle = -\frac{7s + 2\sqrt{70}t_r}{18},$$

where we recall that $s = \langle T_0^4(3)\rangle$ and $t_r = (1/2)(\mathrm{e}^{-3\mathrm{i}\alpha}\langle T_3^4(3)\rangle + \mathrm{e}^{3\mathrm{i}\alpha}\langle T_3^4(3)\rangle^*)$.

7. Conclusion

We have tried to provide the main tools required for the calculation of a site-dependent property in a crystal. Although most of these methods are probably known to the expert, we were not able to find them presented in a systematic and pedagogical way. These tools proved quite efficient for the calculation of the x-ray absorption spectra of impurities in crystals [1]. The computation time was approximately divided by the number of equivalent sites of the crystal. Moreover, the group theoretical methods were useful to determine the properties of the spectra, for example the fact that the spectra of two sites have to be equal for a specific direction of the polarization vector.

The property we considered (x-ray absorption spectrum) is relatively simple because translations do not play any role. A similar calculation for x-ray scattering would require an explicit treatment of translations. The tools provided here can be extended to this case.

Acknowledgments

We thank Etienne Balan and Philippe Sainctavit for very constructive comments.

Appendix A. Spherical average

In Cartesian coordinates, the electric dipole absorption cross-section can be written, for linearly polarized x-rays, as

$$\sigma^D(\boldsymbol{\epsilon}) = \sum_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \sigma_{ij},$$

with

$$\sigma_{ij} = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f \langle i|\mathbf{r}_i|f\rangle\langle f|\mathbf{r}_j|i\rangle\delta(E_\mathrm{f} - E_\mathrm{i} - \hbar\omega).$$

It is well known that the absorption spectrum of a powder is given by the spherical average

$$\langle\sigma^D(\boldsymbol{\epsilon})\rangle = \tfrac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}).$$

For electric quadrupole transitions, the average is more complicated. If we write the electric quadrupole absorption cross-section for linearly polarized x-rays

$$\sigma(\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{k}) = \sum_{ijlm} \epsilon_i k_j \epsilon_l k_m \sigma_{ijlm}, \tag{A.1}$$

with

$$\sigma_{ijlm} = \pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f \langle i|\mathbf{r}_i\mathbf{r}_j|f\rangle\langle f|\mathbf{r}_l\mathbf{r}_m|i\rangle\delta(E_\mathrm{f} - E_\mathrm{i} - \hbar\omega), \tag{A.2}$$

the absorption by a powder is given by the spherical average

$$\langle\sigma(\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{k})\rangle = \frac{k^2}{30}(2\sigma_{xxxx} + 2\sigma_{yyyy} + 2\sigma_{zzzz} + 6\sigma_{xyxy} + 6\sigma_{xzxz} + 6\sigma_{yzyz} - \sigma_{xxyy} - \sigma_{xxzz} - \sigma_{yyxx} - \sigma_{zzxx} - \sigma_{yyzz} - \sigma_{zzyy}).$$

This average was obtained by substituting the second and third columns of the rotation matrix (B.1) for the unit vectors $\boldsymbol{\epsilon}$ and $\mathbf{k}/k$ in the absorption cross-section (A.1) and by averaging over all angles α, β and γ. The result was then simplified by using the symmetries of the tensor σ_{ijlm} that can be read from equation (A.2). If the system is non-magnetic, then $\sigma_{iijj} = \sigma_{jjii}$ and the average further simplifies

$$\langle\sigma(\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{k})\rangle = \frac{k^2}{15}(\sigma_{xxxx} + \sigma_{yyyy} + \sigma_{zzzz} + 3\sigma_{xyxy} + 3\sigma_{xzxz} + 3\sigma_{yzyz} - \sigma_{xxyy} - \sigma_{xxzz} - \sigma_{yyzz}).$$

Appendix B. Formulae

B.1. Rotation matrix

In this section we give several expressions for the rotation matrices.

B.1.1. Axis and angle. The rotation through an angle ψ about the direction $\mathbf{n}$ (a unit vector) is represented by the rotation matrix $R = \mathrm{Id} + \sin\psi N + (1-\cos\psi)N^2$, where N is the skew-symmetric matrix with matrix elements $N_{ij} = -\sum_k \epsilon_{ijk} n_k$, so that $(N^2)_{ij} = n_i n_j - \delta_{ij}$ (see [2], p 10).

Conversely, the rotation angle ψ and the rotation axis $\mathbf{n}$ are determined from the rotation matrix R by the relations $\cos\psi = (\mathrm{tr}\, R - 1)/2$, $n_1 \sin\psi = (R_{32} - R_{23})/2$, $n_2 \sin\psi = (R_{13} - R_{31})/2$ and $n_3 \sin\psi = (R_{21} - R_{12})/2$. This is a corrected version of the relation given in [2] p 20.

B.1.2. Euler angles. The rotation matrix can be expressed in terms of the Euler angles α, β and γ (see [2], p 24)

$$R = \begin{pmatrix} c_\alpha c_\beta c_\gamma - s_\alpha s_\gamma & -c_\alpha c_\beta s_\gamma - s_\alpha c_\gamma & c_\alpha s_\beta \\ s_\alpha c_\beta c_\gamma + c_\alpha s_\gamma & -s_\alpha c_\beta s_\gamma + c_\alpha c_\gamma & s_\alpha s_\beta \\ -s_\beta c_\gamma & s_\beta s_\gamma & c_\beta \end{pmatrix}, \quad \text{(B.1)}$$

where $0 \leqslant \alpha < 2\pi$, $0 \leqslant \beta \leqslant \pi$ and $0 \leqslant \gamma < 2\pi$, $c_\alpha = \cos\alpha$, $s_\alpha = \sin\alpha$ etc. There is a one-to-one correspondence between rotations and parameters in this range, except for the cases $\beta = 0$ and π, which describe the rotation through the angle $\alpha + \gamma$ and $\alpha - \gamma$, respectively, about the axis (0, 0, 1).

B.1.3. Euler–Rodrigues parameters. Although the Euler angles are more common, the Euler–Rodrigues parameters have the advantage that the relation between these parameters and the rotation matrix elements does not involve trigonometric functions. Thus, they are convenient to derive analytical expressions. From the rotation axis $\mathbf{n}$ and angle ψ, we define the Euler–Rodrigues parameters $\alpha_0 = \cos(\psi/2)$, $\alpha_i = \sin(\psi/2) n_i$ ([2], p 54). In terms of these parameters, the rotation matrix is

$$R = \begin{pmatrix} \alpha_0^2 + \alpha_1^2 - \alpha_2^2 - \alpha_3^2 & 2\alpha_1\alpha_2 - 2\alpha_0\alpha_3 & 2\alpha_1\alpha_3 + 2\alpha_0\alpha_2 \\ 2\alpha_1\alpha_2 + 2\alpha_0\alpha_3 & \alpha_0^2 + \alpha_2^2 - \alpha_3^2 - \alpha_1^2 & 2\alpha_2\alpha_3 - 2\alpha_0\alpha_1 \\ 2\alpha_1\alpha_3 - 2\alpha_0\alpha_2 & 2\alpha_2\alpha_3 + 2\alpha_0\alpha_1 & \alpha_0^2 + \alpha_3^2 - \alpha_1^2 - \alpha_2^2 \end{pmatrix}.$$

Conversely, the Euler–Rodrigues parameters can be obtained from the rotation matrix R ([2], p 54). If $\mathrm{tr}\, R \neq -1$, then $\alpha_0 = \sqrt{\mathrm{tr}\, R + 1}/2$, $\alpha_1 = (R_{32} - R_{23})/(4\alpha_0)$, $\alpha_2 = (R_{13} - R_{31})/(4\alpha_0)$, and $\alpha_3 = (R_{21} - R_{12})/(4\alpha_0)$. If $\mathrm{tr}\, R = -1$, then $\alpha_0 = 0$ and $\alpha_i = (\mathrm{sign}\,\alpha_i)\sqrt{(1 + R_{ii})/2}$ for $i = 1, 2, 3$, with $\mathrm{sign}\,\alpha_1 = 1$, $\mathrm{sign}\,\alpha_2 = \mathrm{sign}\, R_{12}$, and $\mathrm{sign}\,\alpha_3 = \mathrm{sign}\, R_{13}$.

B.2. Solid harmonics

For a vector $\mathbf{r} = (x, y, z)$, the solid harmonics $Y_\ell^m(\mathbf{r})$ are defined by (see [2], p 71)

$$Y_\ell^m(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell+m)!(\ell-m)!}{4\pi}} \times \sum_k \frac{(-x - \mathrm{i}y)^{k+m}(x - \mathrm{i}y)^k z^{\ell-2k-m}}{2^{2k+m}(k+m)!k!(l-m-2k)!},$$

where k runs from $\max(0, -m)$ to the integer part of $(\ell - m)/2$. The most important example of solid harmonics is

$$Y_1(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \begin{pmatrix} \frac{x-\mathrm{i}y}{\sqrt{2}} \\ z \\ -\frac{x+\mathrm{i}y}{\sqrt{2}} \end{pmatrix},$$

where the upper component is $Y_1^{-1}(\mathbf{r})$.

B.3. Wigner matrices

There are several representations of the Wigner rotation matrices. We present here the expressions in terms of Euler angles and of Euler–Rodrigues parameters. Other formulae have been derived, for example the recent invariant spinor representation [21].

B.3.1. Euler angles. For a rotation R expressed in terms of Euler angles α, β, γ, the Wigner matrix is ([2], p 46)

$$D^\ell_{m'm}(R) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m'\alpha} d^\ell_{m'm}(\beta) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\gamma}.$$

Various expressions exist for the reduced Wigner matrix $d^\ell_{m'm}(\beta)$. The following formula (valid for half-integer ℓ) is particularly convenient for computers, because it (almost) avoids the presence of singular terms ([2], p 50, [3], p 78):

$$d^\ell_{m'm}(\beta) = (-1)^\lambda \sqrt{\frac{k!(2\ell-k)!}{(k+\mu)!(k+\nu)!}} \times \left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^\mu \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^\nu P_k^{(\mu,\nu)}(\cos\beta),$$

where $\mu = |m - m'|$, $\nu = |m + m'|$, $k = \ell - (\mu + \nu)/2$ and $\lambda = 0$ if $m \geqslant m'$, $\lambda = m - m'$ if $m < m'$. In this expression, the only possible numerical difficulty occurs with 0^0, that should be set to unity. The Jacobi polynomials $P_k^{(\mu,\nu)}(x)$ are given by the formula

$$P_k^{(\mu,\nu)}(x) = \sum_{i=0}^{k} \binom{k+\mu}{i} \binom{k+\nu}{k-i} \left(\frac{x-1}{2}\right)^{k-i} \left(\frac{x+1}{2}\right)^i.$$

For example, the Wigner matrix for first-rank tensors is

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

where the upper left matrix element is D^1_{-1-1}. Two useful special cases are $d^\ell_{m'm}(0) = \delta_{mm'}$ and $d^\ell_{m'm}(\pi) = (-1)^{\ell-m}\delta_{m',-m}$.

B.3.2. Euler–Rodrigues parameters. In terms of the Euler–Rodrigues parameters, the Wigner rotation matrix is ([2], p 54)

$$D^\ell_{m'm}(R) = \sqrt{(\ell+m')!(\ell-m')!(\ell+m)!(\ell-m)!} \times \sum_k \{(\alpha_0 - \mathrm{i}\alpha_3)^{\ell+m-k}(-\mathrm{i}\alpha_1 - \alpha_2)^{m'-m+k} \times (-\mathrm{i}\alpha_1 + \alpha_2)^k (\alpha_0 + \mathrm{i}\alpha_3)^{\ell-m'-k}\} \times \{(\ell+m-k)!(m'-m+k)!k!(\ell-m'-k)!\}^{-1},$$

where k runs from $\max(0, m - m')$ to $\min(\ell + m, \ell - m')$.

B.4. Butler's orientation

The powerful multiplet program developed by Thole and colleagues is based on Butler's conventions. For the calculation of trigonal sites in cubic crystals, it is necessary to know precisely the relation between the cubic and trigonal reference frames, which is not clearly stated in Butler's book. To determine it, we combine Butler's tables pp 522, 527 and 549 of [14]. This shows that the transition between spherical harmonics $|1m\rangle_3$ in the trigonal axes (i.e. in the O–D_3–C_3 basis) and spherical harmonics $|1m\rangle_4$ in the cubic axes (i.e. in the O–D_4–C_4 basis) is

$$|1-1\rangle_3 = |1-1\rangle_4\frac{(1-i)(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{24}} + |10\rangle_4\frac{1}{\sqrt{3}} + |11\rangle_4\frac{(1+i)(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{24}},$$

$$|10\rangle_3 = |1-1\rangle_4\frac{-1+i}{\sqrt{6}} + |10\rangle_4\frac{1}{\sqrt{3}} + |11\rangle_4\frac{1+i}{\sqrt{6}},$$

$$|11\rangle_3 = |1-1\rangle_4\frac{(1-i)(\sqrt{3}-1)}{\sqrt{24}} + |10\rangle_4\frac{-1}{\sqrt{3}} + |11\rangle_4\frac{(1+i)(\sqrt{3}+1)}{\sqrt{24}}.$$

This can be rewritten

$$|1m\rangle_3 = \sum_{m'=-1}^{1} |1m'\rangle_4 D^1_{m'm}(R),$$

for the rotation R corresponding to the Euler angles $\alpha = 3\pi/4$, $\beta = \beta_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$ and $\gamma = \pi$. This corresponds to the C_{3z} axis of D_3 along the $(-1, 1, 1)$ direction of the cube and the C_{2y} axis of D_3 along the (1, 1, 0) direction of the cube (see figure 11.6 of [14], p 204). The inverse rotation has Euler angles $(0, \beta_0, \pi/4)$. More precisely, the rotation

$$R = R(3\pi/4, \beta_0, \pi) = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{3} \\ -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ \sqrt{2/3} & 0 & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}, \tag{B.2}$$

transforms any symmetry operation R' in the D_{3d} axes into the symmetry operation $RR'R^{-1}$ in the cubic axes.

Appendix C. Coupling identities

We gather some useful coupling formulae. If **a**, **b**, **c** and **d** are vectors, we denote by $\mathbf{a}^1$, $\mathbf{b}^1$, $\mathbf{c}^1$ and $\mathbf{d}^1$ the corresponding first-rank spherical tensors. Then, according to [3] p 66 and 67,

$$\{\mathbf{a}^1\otimes\mathbf{b}^1\}^1 = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(\mathbf{a}\times\mathbf{b})^1. \tag{C.1}$$

$$\{\{\mathbf{a}^1\otimes\mathbf{b}^1\}^0\otimes\{\mathbf{c}^1\otimes\mathbf{d}^1\}^0\}^0 = \tfrac{1}{3}(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b})(\mathbf{c}\cdot\mathbf{d}). \tag{C.2}$$

$$\{\{\mathbf{a}^1\otimes\mathbf{b}^1\}^2\otimes\{\mathbf{c}^1\otimes\mathbf{d}^1\}^2\}^0 = \tfrac{1}{\sqrt{5}}(\tfrac{1}{2}(\mathbf{a}\cdot\mathbf{c})(\mathbf{b}\cdot\mathbf{d}) + \tfrac{1}{2}(\mathbf{a}\cdot\mathbf{d})(\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}) - \tfrac{1}{3}(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b})(\mathbf{c}\cdot\mathbf{d})). \tag{C.3}$$

To prove equation (14), we start from the identity

$$\{P^a\otimes Q^b\}^c\cdot\{R^d\otimes S^e\}^c = (-1)^{2a+b-d}\sum_g(2c+1) \times \begin{Bmatrix} a & b & c \\ e & d & g \end{Bmatrix}\{P^a\otimes R^d\}^g\cdot\{Q^b\otimes S^e\}^g,$$

where g runs from $\max(|a-d|, |b-e|)$ to $\min(a+d, b+e)$ (see equation (13), p 70 of [3]). Equation (14) corresponds to the case $c = 0$ because of the special value of the $6j$-symbol (equation (1), p 299 of [3]),

$$\begin{Bmatrix} a & b & 0 \\ e & d & g \end{Bmatrix} = (-1)^{a+d+g}\frac{\delta_{ab}\delta_{de}}{\sqrt{(2a+1)(2d+1)}}.$$

The interplay between Wigner matrices and Clebsch–Gordan coefficients is described by the following identity (equation (5), p 85 of [3]):

$$\sum_\gamma (a\alpha b\beta|c\gamma)D^c_{\gamma\gamma'}(R) = \sum_{\alpha'\beta'}(a\alpha' b\beta'|c\gamma')D^a_{\alpha\alpha'}(R)D^b_{\beta\beta'}(R). \tag{C.4}$$

References

[1] Juhin A, Brouder Ch, Arrio M A, Cabaret D, Sainctavit Ph, Balan E, Bordage A, Calas G, Eeckhout S G and Glatzel P 2008 X-ray linear dichroism in cubic compounds: the case of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$ *Phys. Rev.* B at press arXiv:cond-mat/0806.1586

[2] Biedenharn L and Louck J 1981 *Angular Momentum in Quantum Physics* (*Encyclopedia of Mathematics and its Applications* vol 8) (Reading, MA: Addison-Wesley)

[3] Varshalovich D A, Moskalev A N and Khersonskii V K 1988 *Quantum Theory of Angular Momentum* (Singapore: World Scientific)

[4] Cornwell J F 1984 *Group Theory in Physics* vol 1 (London: Academic)

[5] Wigner E 1959 *Group Theory* (New York: Academic)

[6] Ludwig W and Falter C 1996 *Symmetries in Physics: Group Theory Applied to Physical Problems* 2nd edn (Berlin: Springer)

[7] Goulon J 1989 Systèmes moléculaires: Dichroïsme circulaire naturel et magnétique dans les spectroscopies optiques ou d'excitation des couches internes *Rayonnement Synchrotron Polarisé, Électrons Polarisés et Magnétisme* ed E Beaurepaire, B Carrière and J P Kappler (Strasbourg: IPCMS) pp 333–86

[8] Natoli C, Brouder Ch, Sainctavit Ph, Goulon J, Goulon-Ginet C and Rogalev A 1998 Calculation of x-ray natural circular dichroism *Eur. Phys. J.* B **4** 1–11

[9] Carra P and Benoist R R 2000 X-ray natural circular dichroism *Phys. Rev.* B **62** R7703–6

[10] Carra P, Jerez A and Marri I 2003 X-ray dichroism in noncentrosymmetric crystals *Phys. Rev.* B **67** 045111

[11] Marri I and Carra P 2004 Scattering operators for E1–E2 x-ray resonant diffraction *Phys. Rev.* B **69** 113101

[12] Brouder Ch 1990 Angular dependence of x-ray absorption spectra *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 701–38

[13] Cowan R D 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkeley, CA: University of California Press)

[14] Butler P H 1981 *Point Symmetry Group Applications* (New York: Plenum)

[15] Thole B T, van der Laan G, Fuggle J C, Sawatzky G A, Karnatak R C and Esteva J M 1085 3d x-ray-absorption lines and the $3d^94f^{n+1}$ multiplets of lanthanides *Phys. Rev.* B **32** 5107–18

[16] Kotani A, Ogasawara H, Okada K, Thole B T and Sawatzky G A 1989 Theory of multiplet structure in 4d core photoabsorption spectra of CeO_2 *Phys. Rev.* B **40** 65–73

[17] Kuiper P, Searle B G, Rudolf P, Tjeng L H and Chen C T 1957 X-ray magnetic dichroism of antiferromagnet Fe_2O_3: the

orientation of magnetic moments observed by Fe 2p x-ray-absorption spectroscopy *Phys. Rev. Lett.* **70** 1549–52

[18] Hahn T 2002 *International Tables for Crystallography: Volume A* 5th edn (Dordrecht: Kluwer–Academic)

[19] Bordage A *et al* 2008 Substitutional vanadium in garnet in preparation

[20] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A and Giannozzi P 2001 Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory *Rev. Mod. Phys.* **73** 515

[21] Manakov N L, Meremianin A V and Starace A F 2001 Invariant spinor representations of finite rotation matrices *Phys. Rev.* A **64** 032105

Deuxième partie

Environnement géométrique autour du chrome - Processus de relaxation

Introduction

Cette deuxième partie est consacrée à l'étude des processus de relaxation autour du chrome en substitution dans les cristaux. Nous avons choisi d'étudier deux systèmes cristallisant dans le système cubique et présentant un grand intérêt à la fois en sciences des matériaux et en sciences de la Terre :

- le spinelle $MgAl_2O_4$,
- les grenats pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

Pour chacun de ces composés, notre objectif est de comparer l'environnement structural du Cr^{3+} lorsqu'il se trouve en substitution de Al^{3+} à l'état dilué (*i.e.*, pour un rapport Cr/Al de l'ordre du pour cent), à la structure locale autour du Cr dans le pôle pur chromifère correspondant. Celle-ci est déterminée avec une grande précision, la structure cristallographique des pôles purs étant obtenue par affinement Rietveld à partir de données de diffraction des rayons X. Nous avons donc concentré nos efforts sur les échantillons dilués en Cr, en adoptant une méthodologie commune. Notre approche expérimentale est basée sur la spectroscopie XAS au seuil K du Cr (XANES et EXAFS), qui permet d'obtenir une information de type radial sur l'ordre à courte et moyenne distance autour du Cr (distances, nombre et nature des voisins, désordre structural). Parallèlement, des calculs de minimisation d'énergie dans une approche monoélectronique ont été effectués afin de simuler un modèle théorique de la structure substituée et donc de compléter la vision radiale à moyenne distance par une information de type angulaire à grande distance. La fiabilité de ce modèle est évaluée d'une part en comparant les distances calculées aux distances expérimentales, et d'autre part en confrontant le spectre XANES expérimental au spectre théorique obtenu à partir du modèle. Ainsi, nous obtenons un modèle structural complet de la structure substituée, compatible avec les données expérimentales. Pour $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}, la structure cristallographique du pôle pur chromifère $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ n'étant pas connue, nous avons par ailleurs réalisé la synthèse et l'affinement Rietveld de celui-ci.

Chacun des trois composés fait l'objet d'un chapitre, où l'on détaille les résultats qui lui sont spécifiques. L'ensemble des résultats sera discuté dans le chapitre 7, par comparaison à ceux obtenus par E. Gaudry sur l'émeraude et le rubis [45, 48] : l'influence de la structure hôte (spinelle, grenat, béryl, corindon) et de la composition du grenat (pyrope *vs* grossulaire) sur les processus de relaxation autour du Cr sera étudiée. Les aspects énergétiques de la relaxation structurale seront par ailleurs évoqués. Nous discuterons enfin les implications du processus de relaxation sur les mécanismes de coloration, en confrontant l'évolution de la distance Cr-O à celles du champ cristallin et du paramètre de Racah.

Chapitre 4

Etude du spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}

Ce chapitre est consacré à la description de la relaxation structurale autour du Cr^{3+} en substitution dans le spinelle $MgAl_2O_4$. Il fait l'objet d'un article, publié dans *Physical Review B* [68], dont je donne dans un premier temps les principaux résultats. La publication est ensuite reproduite dans son intégralité. Enfin, je discuterai certains aspects techniques de la méthodologie employée.

4.1 Résumé étendu de l'article

Le spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} constitue un matériau de grand intérêt à plus d'un titre. Tout d'abord, les spinelles sont des minéraux importants du manteau terrestre, et les mécanismes régissant le partage du Cr entre les différentes phases minérales sont encore assez mal connus. Par ailleurs, lorsque le spinelle chromifère est de qualité gemme, ce minéral, aussi appelé "spinelle rubis", présente une couleur rouge prisée. Enfin, l'ajout de Cr dans des céramiques de type $MgAl_2O_4$ permet d'améliorer leurs propriétés thermiques et mécaniques [76]. La compréhension de ces différentes propriétés nécessitent de connaître les aspects structuraux et énergétiques du processus de relaxation intervenant lors de la substitution Al/Cr. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr sur deux échantillons naturels provenant de Mogok (Myanmar) de qualité gemme, monocristallins, de composition $Mg_{0.96}(Al_{2.00}Cr_{0.01})_{2.01}O_4$ et $(Mg_{0.91}Fe_{0.01})_{0.92}(Al_{2.03}Cr_{0.02})_{2.05}O_4$. Nos résultats indiquent que l'environnement du Cr est le même dans les deux échantillons. Les calculs monoélectroniques ont permis de construire un modèle théorique relaxé d'un spinelle substitué, de composition $MgAl_{1.94}Cr_{0.06}O_4$, dont la structure est compatible avec les données expérimentales.

Environnement local autour du Cr

Nos résultats expérimentaux et théoriques montrent que la première sphère de coordination du Cr (six premiers voisins O) dans $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} est différente de celle de Al dans $MgAl_2O_4$. En effet, la distance moyenne Cr-O obtenue par EXAFS vaut 1.98 $\pm$0.01 Å, en bon accord avec la distance calculée *ab initio* (1.99 Å), alors que la distance Al-O vaut 1.93 Å dans $MgAl_2O_4$. La distance Cr-O est voisine de celle obtenue par affinement Rietveld dans $MgCr_2O_4$ (1.99 Å) [61], ce qui indique une relaxation importante des positions atomiques des oxygènes premiers voisins. Dans la mesure où le rayon ionique du Cr^{3+} est supérieur à celui de Al^{3+}

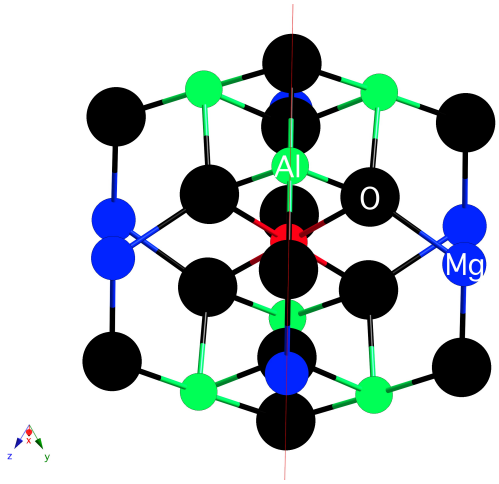

Figure 4.1: Environnement relaxé autour du Cr (en rouge). La figure montre l'existence d'un centre d'inversion sur le site du Cr et d'un axe C_2 horizontal passant entre les atomes de Mg. L'axe C_3 passe par les barycentres des deux triangles équilatéraux formés par les trois atomes Al, de part et d'autre de l'axe C_2 représenté ici. Le plan représenté en rouge est un plan σ_d.

(0.615 Å *vs* 0.535 Å[109]), l'existence d'une relaxation structurale est un résultat attendu. En revanche, le fait qu'elle soit quasiment totale ($\zeta = 0.8$, en prenant la distance Cr-O expérimentale) confirme les limites de l'approximation du cristal virtuel (VCA) pour décrire les variations des distances interatomiques dans les solutions solides.

Les calculs *ab initio* montrent que la symétrie du site substitué par le Cr est conservée lors de la substitution Al/Cr. Elle appartient au groupe ponctuel D_{3d}, qui possède un centre d'inversion, un axe C_3 et trois axes C_2 (voir figure 4.1). Cet environnement très ordonné est compatible avec la faible valeur du facteur de Debye-Waller obtenu pour la première couche de voisins. Cette symétrie est par ailleurs en accord avec les données d'absorption optique et de résonance ENDOR pour $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} [15, 138].

Processus de relaxation

La deuxième couche de voisins est constituée de six Al, ce qui indique l'absence de clusters de Cr à moyenne distance pour de faibles teneurs en Cr. Ils sont situés à une distance intermédiaire (2.91 ±0.01 Å, expérimentale et 2.88 Å, calculée) entre les distances Al-Al dans $MgAl_2O_4$ (2.86 Å) et Cr-Cr dans $MgCr_2O_4$ (2.95 Å), ce qui montre une relaxation partielle de la deuxième couche de coordination. La relaxation structurale radiale ne s'étend pas au-delà des deuxièmes voisins : les distances suivantes (Cr-O, Cr-Mg) sont voisines des distances observées dans $MgAl_2O_4$. Les résultats théoriques montrent que la relaxation des premiers voisins O est essentiellement accommodée par des distorsions angulaires, qui se manifestent principalement par une rotation de 3.5° des quatre tétraèdres voisins MgO_4 par rapport à l'octaèdre central CrO_6. Les quatre distances Mg-O sont par ailleurs égales à celles observées dans $MgAl_2O_4$, tandis que la longueur des arêtes partageant un sommet avec CrO_6 est modifiée. Au niveau des six octaèdres voisins, on observe une distorsion angulaire à l'intérieur des polyèdres, due à la diminution des distances entre Al et les deux O partagés avec l'octaèdre CrO_6. En revanche, ces octaèdres ne tournent pas par rapport à celui-ci. Ces résultats sont conformes à la vision que l'on peut avoir de la relaxation en considérant la connectivité des polyèdres : la connectivité par

arête des octaèdres [1] leur autorisant un faible degré de liberté, la relaxation sera accommodée préférentiellement au niveau des distances Al-O et des angles O-Al-O, plutôt que par une rotation d'ensemble de l'octaèdre. En revanche, les tétraèdres MgO_4, qui sont connectés par sommet à l'octaèdre CrO_6, subissent une rotation globale ainsi que des déformations angulaires, dues à la variation de la longueur des arêtes partageant un sommet avec CrO_6 et à la conservation des distances Mg-O. Dans le cas du Cr dans le spinelle, la relaxation radiale et la distorsion des octaèdres est limitée aux deuxièmes voisins Al, situés à une distance voisine de 2.90 Å, alors que la relaxation angulaire, par la rotation des tétraèdres, affecte la structure sur une plus grande distance, voisine de 3.35 Å.

4.2 Publication

1. Les chaînes d'octaèdres sont alignées suivant les six axes C_2 de la maille cubique du spinelle (diagonales des faces), qui sont donc des directions de haute symétrie. Ceci a été incorrectement reporté dans la publication, mais cela n'affecte pas les conclusions données.

Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$

Amélie Juhin,* Georges Calas, Delphine Cabaret, and Laurence Galoisy
Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, UMR CNRS 7590, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 140 rue de Lourmel, F-75015 Paris, France

Jean-Louis Hazemann†
Institut Néel, CNRS—Université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs, Boîte Postale 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France
(Received 27 February 2007; revised manuscript received 3 April 2007; published 2 August 2007)

The structural environment of a substitutional Cr^{3+} ion in a $MgAl_2O_4$ spinel has been investigated by Cr *K*-edge extended x-ray absorption fine structure and x-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopies. First-principles computations of the structural relaxation and of the XANES spectrum have been performed, with a good agreement with the experiment. The Cr-O distance is close to that in $MgCr_2O_4$, indicating a full relaxation of the first neighbors, and the second shell of Al atoms relaxes partially. These observations demonstrate that Vegard's law is not obeyed in the $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ solid solution. Despite some angular site distortion, the local D_{3d} symmetry of the *B* site of the spinel structure is retained during the substitution of Cr for Al. Here, we show that the relaxation is accommodated by strain-induced bond buckling, with angular tilts of the Mg-centered tetrahedra around the Cr-centered octahedron. By contrast, there is no significant alteration of the angles between the edge-sharing octahedra, which build chains aligned along the three fourfold axes of the cubic structure.

DOI: 10.1103/PhysRevB.76.054105 PACS number(s): 61.72.Bb, 82.33.Pt, 78.70.Dm, 71.15.Mb

I. INTRODUCTION

Most multicomponent materials belong to complete or partial solid solutions. The presence of chemical substitutions gives rise to important modifications of the physical and chemical properties of the pure phases. For instance, the addition of a minor component can improve significantly the electric, magnetic, or mechanical behavior of a material.[1–3] Another evidence for the presence of impurities in crystals comes from the modification of optical properties such as coloration. Transition metal ions such as Cr^{3+} cause the coloration of wide band gap solids because of the splitting of 3*d* levels under the action of crystal field.[4] Despite the ubiquitous presence of substitutional elements in solids, their accommodation processes and their structural environment are still discussed[5] since they have important implications. For example, the interpretation of the color differences between Cr-containing minerals (e.g., ruby, emerald, and red spinel) requires us to know the structural environment of the coloring impurity.[4,6–8] The ionic radius of a substitutional impurity being usually different from that of the substituted ion, the accommodation of the mismatch imposes a structural relaxation of the crystal structure. Vegard's law states that there is a linear relationship between the concentration of a substitutional impurity and the lattice parameters, provided that the substituted cation and impurity have similar bonding properties. Chemically selective spectroscopies, such as extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), have provided evidence that diffraction studies of solid solutions give only an average vision of the microscopic states and that Vegard's law is limited.[9–11] Indeed, a major result concerns the existence of a structural relaxation of the host lattice around the substitutional cation. This implies the absence of modification of the site occupied by a doping cation, when decreasing its amount in a solid solution. This important result has been observed in various materials, including III-V semiconductors or mixed salts;[12,13] e.g., in mixed alkali halides, some important angular buckling deviations have been observed.[13] Recently, the use of computational tools, as a complement of EXAFS experiments, has been revealed successful for the study of oxide or metal epilayers.[14] In oxides containing dilute impurities, this combined approach is mandatory. It has been recently applied to the investigation of the relaxation process around a Cr dopant in corundum. In the α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 system, the radial relaxation was found to be limited to the first neighbors around Cr, while the angular relaxation is weak.[8,15]

In this work, we investigate the relaxation caused by the substitution of Al^{3+} by Cr^{3+} in spinel $MgAl_2O_4$, which gives rise to a solid solution, as observed for corundum α-Al_2O_3. The spinel $MgAl_2O_4$ belongs to an important range of ceramic compounds, which has attracted considerable interest among researchers for its variety of applications and great electrical, mechanical, magnetic, and optical properties.[16] The spinel structure is based on a fcc close packing, with a $Fd\bar{3}m$ space group symmetry. Its chemical composition is expressed as AB_2X_4, where *A* and *B* are tetrahedral and octahedral cations, respectively, and *X* is an anion. These two types of cations define two different cationic sublattices, which may induce a very different relaxation process from that in corundum. In the normal spinel structure, the octahedra host trivalent cations and exhibit a D_{3d} site symmetry. This corresponds to a small distortion along the [111] direction, arising from a departure of the position of oxygen ligands from a cubic arrangement. Small amounts of chromium oxide improve the thermal and mechanical properties of spinel.[1] A color change from red to green is also observed with increasing Cr content. In this paper, we report results on the local geometry around Cr^{3+} in spinel $MgAl_2O_4$ using a combination of EXAFS and x-ray absorption near edge structure (XANES). The experimental data are compared to

 ©2007 The American Physical Society

those obtained by theoretical calculations based on the density functional theory in the local spin density approximation (DFT-LSDA). This has enabled us to confirm the local structure around substitutional Cr^{3+} and investigate in detail the radial and angular aspects of the relaxation.

The paper is organized as follows. Section II is dedicated to the methods, including the sample description (Sec. II A), the x-ray absorption measurements and analysis (Sec. II B), and the computational details (Sec. II C). Section III is devoted to the results and discussion. Conclusions are given in Sec. IV.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Sample description

Two natural gem-quality red spinel single crystals from Mogok, Burma (Cr-1, Cr-2) were investigated. They contain, respectively, 70.0 and 71.4 wt % Al_2O_3, 0.70 and 1.03 wt % Cr_2O_3, and 26.4 and 25.3 wt % MgO. These compositions were analyzed using the Cameca SX50 electron microprobe at the CAMPARIS analytical facility of the Universities of Paris 6/7, France. A 15 kV voltage with a 40 nA beam current was used. X-ray intensities were corrected for deadtime, background, and matrix effects using the Cameca ZAF routine. The standards used were α-Al_2O_3, α-Cr_2O_3, and MgO.

B. X-ray absorption spectroscopy measurements and analysis

Cr *K* edge (5989 eV) x-ray absorption spectroscopy spectra were collected at room temperature at beamline BM30b (FAME) at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) operated at 6 GeV. The data were recorded using the fluorescence mode with a Si (111) double crystal and a Canberra 30-element Ge detector.[17] We used a spacing of 0.1 eV and of 0.05 $Å^{-1}$, respectively, in the XANES and EXAFS regions. Data treatment was performed using ATHENA following the usual procedure, and the EXAFS data were analyzed using IFEFFIT, with the support of ARTEMIS.[18] The details of the fitting procedure can be found elsewhere.[19] An uvarovite garnet, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, was used as a model compound to derive the value of the amplitude reduction factor S_0^2 (0.81) needed for fitting. For each sample, a multiple-shell fit was performed in the *q* space, including the first four single scattering paths: The photoelectron is backscattered either by the first (O), second (Al or Cr), third (O), or fourth (Mg) neighbors. Treating identically the third and fourth paths, we used a unique energy shift Δe_0 for all paths, three different path lengths *R*, and three independent values of the Debye-Waller factor σ^2. In the first step, the number of neighbors *N* was fixed to the path degeneracy. On the second time, a single amplitude parameter was fitted for the last three shells, assuming a proportional variation of the number of atoms on each shell.

C. Computations

1. Structural relaxation

In order to complement the structural information from EXAFS, a simulation of the structural relaxation was performed to quantify the geometric surrounding around an isolated Cr^{3+}. The calculations were done in a neutral supercell of $MgAl_2O_4$, using a first-principles total energy code based on DFT-LSDA.[20] We used plane-wave basis set and norm conserving pseudopotentials[21] in the Kleinman-Bylander form.[22] For Mg, we considered 3*s*, 3*p*, and 3*d* as valence states (core radii of 1.05 a.u, $\ell=2$ taken as a local part) and those of Ref. 15 for Al, Cr, and O. We first determined the structure of bulk $MgAl_2O_4$. We used a unit cell, which was relaxed with $2\times2\times2$ *k*-point grid for electronic integration in the Brillouin zone and cutoff energy of 90 Ry. We obtained a lattice constant of 7.953 Å and an internal parameter of 0.263 (−1.6% and +0.3%, respectively, relative to experiment),[23] which are consistent with previous calculations.[16] In order to simulate the Cr defect, we used a $2\times2\times2$ supercell, built using the relaxed positions of the pure phase. It contains 1 neutral Cr, 31 Al, 16 Mg, and 64 O atoms. It was chosen to be large enough to minimize the interaction between two paramagnetic ions, with a minimal Cr-Cr distance of 11.43 Å. While the size of the supercell is kept fixed, all atomic positions are relaxed in order to investigate long-range relaxation. We used the same cutoff energy and a single *k*-point sampling. The convergence of the calculation was verified by comparing it to a computation with a $2\times2\times2$ *k*-point grid, and discrepancies in the atomic forces are lower than 0.3 mRy/a.u. In order to compare directly the theoretical bond distances to those obtained by EXAFS spectroscopy, the inital slight underestimation of the lattice constant (systematic within the LDA)[24] was removed by rescaling the lattice parameter by −1.6%. This rescaling is homothetic and does not affect the reduced atomic positions.

2. XANES simulations

As the analysis of the experimental XANES data is not straightforward, *ab initio* XANES simulations are required to relate the experimental spectral features to the local structure around the absorbing atom. The method used for XANES calculations are described in Refs. 25 and 26. The all-electron wave functions are reconstructed within the projector augmented wave framework.[27] In order to allow the treatment of large systems, the scheme uses a recursion method to construct a Lanzcos basis and then compute the cross section as a continued fraction.[28,29] The XANES spectrum is calculated in the electric dipole approximation, using the same first-principles total energy code as the one used for the structural relaxation. It was carried out in the relaxed $2\times2\times2$ supercell (i.e., 112 atoms), which contains one Cr atom and results from *ab initio* energy minimization mentioned in the previous subsection. The pseudopotentials used are the same as those used for structural relaxation, except for Cr. Indeed, in order to take into account the core-hole effects, the Cr pseudopotential is generated with only one 1*s* electron. Convergence of the XANES calculation is reached for the following parameters: a 70 Ry energy cutoff for the plane-wave expansion, one *k* point for the self-consistent spin-polarized charge density calculation, and a Monkhorst-Pack grid of $3\times3\times3$ *k* points in the Brillouin zone for the absorption cross-section calculation. The continued fraction is

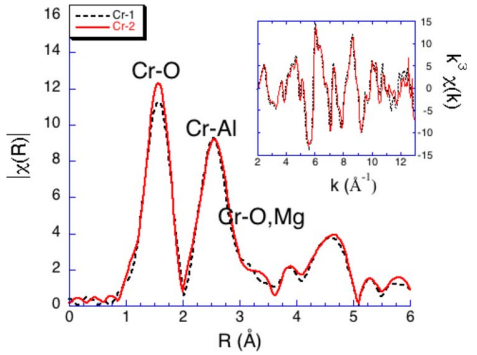

FIG. 1. (Color online) Fourier transform of k^3-weighted EXAFS function for Cr-1 and Cr-2 samples (dashed and solid lines, respectively). Inset: background-subtracted data.

computed with a constant broadening $\gamma=1.1$ eV, which takes into account the core-hole lifetime.[30]

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the k^3-weighted experimental EXAFS signals for Cr-1 and Cr-2 samples and the Fourier transforms (FT) for the k range of 3.7–11.9 Å^{-1}. The similarities observed suggest a close environment for Cr in the two samples (0.70 and 1.03 wt % Cr_2O_3), which is confirmed by fitting the FT in the R range of 1.0–3.1 Å (see Table I). The averaged Cr-O distance derived from EXAFS data is equal to 1.98 Å (±0.01 Å), with six oxygen first neighbors. The second shell is composed of six Al atoms, located at 2.91 Å (±0.01 Å). Two oxygen and six magnesium atoms compose the further shells, at distances of 3.38 and 3.39 Å (±0.03 Å). We investigated in detail the chemical nature of these second neighbors by fitting the second peak on the FT (2.0–3.1 Å) with either a Cr or an Al contribution, this latter corresponding to a statistical Cr distribution (Cr/Al ~ 0.01). The only satisfactory fits were obtained in the latter case (Fig. 2).

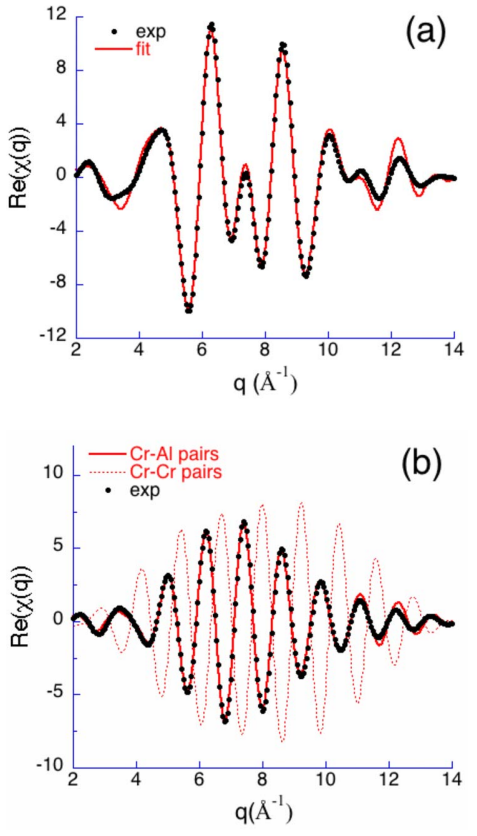

FIG. 2. (Color online) (a) Inverse FT of EXAFS data (dots) and fitted signal (solid line) for $R=1.0$–3.1 Å. (b) Inverse FT of EXAFS data (dots) for $R=2.0$–3.1 Å, multishell fit with Cr-Al pairs (solid line), and theoretical function with Cr-Cr pairs (dashed line) in the same structural model.

TABLE I. Structural parameters obtained from the EXAFS analysis in the R range (1.0–3.1 Å) for Cr-1 and Cr-2 samples. The energy shifts Δe_0 were found to be equal to 1.3±1.5 eV. The obtained rf factors were 0.0049 and 0.0045.

	R (Å)	N	σ^2 (Å^2)	
Cr-O	1.98	6.0	0.0031	Cr-1
	1.98	6.0	0.0026	Cr-2
Cr-Al	2.91	5.3	0.0032	Cr-1
	2.91	5.4	0.0033	Cr-2
Cr-O	3.39	1.8	0.0079	Cr-1
	3.37	1.8	0.0077	Cr-2
Cr-Mg	3.39	5.3	0.0079	Cr-1
	3.39	5.4	0.0077	Cr-2

Calculated and experimental interatomic distances are in good agreement (Table II), a confirmation of the EXAFS-derived radial relaxation around Cr^{3+} after substitution. The symmetry of the relaxed Cr site is retained from the Al site in $MgAl_2O_4$ and is similar to the Cr site in $MgCr_2O_4$. It belongs to the D_{3d} point group, with an inversion center, three binary

TABLE II. First, second, and third neighbor mean distances (in Å) from central M^{3+} in the different structures considered in this work.

	$MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ (Expt.)	$MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ (Calc.)	$MgAl_2O_4$ (Expt.)[a]	$MgCr_2O_4$ (Expt.)[b]
Cr-O	1.98	1.99	1.99	
Al-O			1.93	
Cr-Al	2.91	2.88		
Cr-Cr				2.95
Al-Al			2.86	
Cr-O	3.37	3.34		3.45
Al-O			3.34	
Cr-Mg	3.39	3.36		3.45
Al-Mg			3.35	

[a]From Ref. 23.
[b]From Ref. 34.

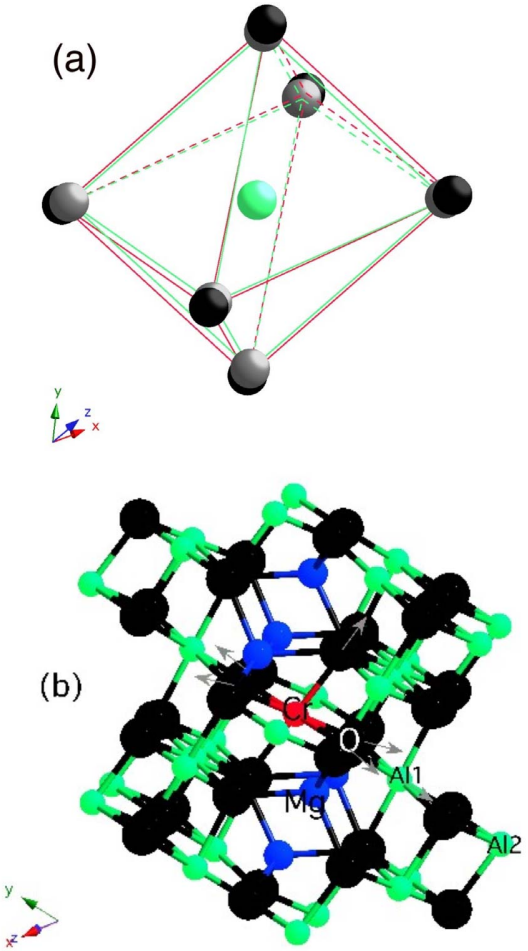

FIG. 3. (Color online) (a) Cr-centered octahedron before relaxation (green) and after (red). (b) Model of structural distortions around Cr (red) in $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$. The O first neighbors (black) and the Al1 (green) second neighbors are displaced outward the Cr dopant in the direction of arrows.

axes, and a C_3 axis [Fig. 3(a)]. This result is consistent with optical absorption[31] and electron-nuclear double resonance experiments[32] performed on $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$. Our first-principles calculations also agree with a previous investigation of the first shell relaxation using the Hartree-Fock formalism on an isolated cluster.[33] As it has been mentioned previously, the simulation can provide complementary distances [Fig. 3(b)]. The Al1-O distances, equal to 1.91 Å, are slightly smaller than the Al-O distances in $MgAl_2O_4$. The Al1-Al2 distances are equal to 2.85 Å, which is close to the Al-Al distances in $MgAl_2O_4$.

Apart from the radial structural modifications around Cr, significant angular deviations are observed in the doped structure. Indeed, the Cr-centered octahedron is slightly more distorted in $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$, with six O-Cr-O angles of 82.1° (and six supplementary angles of 97.9°): O-Cr-O is more acute than O-Cr-O in $MgCr_2O_4$ (84.5°, derived from refined structure)[34] and than O-Al-O in $MgAl_2O_4$ (either calculated in the present work, 83.5°, or derived from a refined structure, 83.9°) [Fig. 3(a)]. At a local scale around the dopant,

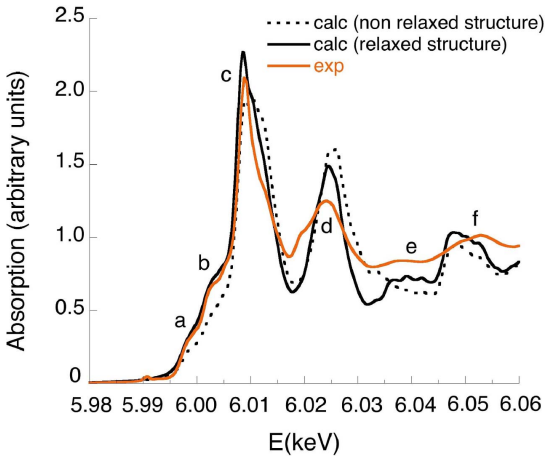

FIG. 4. (Color online) Cr *K*-edge XANES spectra in $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$. The experimental signal (thick line) is compared with the theoretical spectra calculated in the relaxed structure (black solid line) and in the nonrelaxed structure (dotted line).

the sequence of edge-sharing octahedra is hardly modified by the substitution [Fig. 3(b)]: The Cr-O-Al1 angles (95.1°) are similar to Cr-O-Cr in $MgCr_2O_4$ (95.2°) and Al-O-Al in $MgAl_2O_4$ (95.8°). However, the six Al-centered octahedra connected to the Cr octahedron are slightly distorted (with six O-Al1-O angles of 86.7°), compared to O-Cr-O angles in $MgCr_2O_4$ (84.5°) and O-Al-O angles in $MgAl_2O_4$ (83.9°). This modification affects in a similar way the three types of chains composed of edge-sharing octahedra, in agreement with the conservation of the C_3 axis. On the contrary, the relative tilt angle between the Mg-centered tetrahedra and the Cr-centered octahedron is very different in $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ (with Cr-O-Mg angle of 117.4°) than in $MgCr_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ (with, respectively, Cr-O-Mg and Al-O-Mg angles of 124.5° and 121.0°)

The experimental XANES spectrum of natural $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ is shown in Fig. 4. It is similar to that of a synthetic Cr-bearing spinel.[1] A good agreement with the one calculated from the *ab initio* relaxed structure is obtained, particularly in the edge region. The position, intensity, and shape of the strong absorption peak (peak c) is well reproduced by the calculation. The small features (peaks a and b) exhibited at lower energy are also in good agreement with the experimental ones. In our calculation, the preedge features (visible at 5990 eV on the experimental data) cannot be reproduced since we only considered the electric dipole contribution to the x-ray absorption cross section. Indeed, as it has been said previously, the Cr site is centrosymmetric in the relaxed structure, which implies that the preedge features are due to pure electric quadrupole transitions. The sensitivity of the XANES calculation to the relaxation is evaluated by computing the XANES spectrum for the nonrelaxed supercell, in which one Cr atom substitutes an Al atom in its exact position. Both calculated spectra have been normalized to the experimental one with the same factor, and the spectrum obtained for the nonrelaxed structure is plotted in Fig. 4. The edge region (peaks a, b, and c) is clearly not as well reproduced as in the relaxed model. The intensity of peaks a

and b are indeed underestimated, and the relative intensity of the two components in peak c is less satisfactory than in the simulation using the relaxed structure. Although the shape of peak d is not well reproduced in both calculated spectra, its intensity and its position are slightly improved for the relaxed model. Moreover, peak e is not visible at all for the nonrelaxed structure. Therefore, we can conclude that the structural model obtained from our *ab initio* relaxation is reliable.

The Cr-O distance is larger than the Al-O distance in $MgAl_2O_4$, but is similar to the Cr-O distance in $MgCr_2O_4$ (Table II). This demonstrates the existence of an important structural relaxation around the substitutional Cr^{3+} ion, which is expected since Cr^{3+} has a larger ionic radius than Al^{3+} (0.615 vs 0.535 Å).[35] The size mismatch indeed generates a local strain, which locally expands the host structure. As a result, the O atoms relax outward the Cr defect. This radial relaxation is accompanied with a slight angular deviation of the O first neighbors, as compared to the host structure. The magnitude of the radial relaxation may be quantified by a relaxation parameter ζ defined by the relation[10]

$$\zeta = \frac{R_{Cr\text{-}O}(MgAl_2O_4{:}Cr^{3+}) - R_{Al\text{-}O}(MgAl_2O_4)}{R_{Cr\text{-}O}(MgCr_2O_4) - R_{Al\text{-}O}(MgAl_2O_4)}. \quad (1)$$

We find $\zeta=0.83$ (taking the Cr-O experimental distance), close to the full relaxation limit ($\zeta=1$), which is more than that in ruby α-$Al_2O_3{:}Cr^{3+}$ ($\zeta=0.76$).[8] Vegard's law, which corresponds to $\zeta=0$, is thus not obeyed at the atomic scale. The Cr-Al distance is intermediate between the Al-Al and Cr-Cr distances in $MgAl_2O_4$ and $MgCr_2O_4$, which accounts for a partial relaxation of the second neighbors, but the third and fourth shells (O, Mg) do not relax within the experimental and computational uncertainties. The chains of Al-centered octahedra are radially affected only at a local scale around Cr. The Al second neighbors relax partially outward Cr, with a Al1–O bond slightly shortened. The angular deviations are also moderate (below 1°) since the sequence of octahedra is not modified, but these Al-centered octahedra are slightly distorted. Indeed, these octahedra being edge shared, the number of degrees of freedom is reduced, and the polyhedra can either distort or tilt a little, one around another. It is interesting to point out that the three chains of octahedra are orientated along the three fourfold axes of the cubic structure, which are highly symmetric directions. On the contrary, an angular relaxation (3.5°) is observed for the Mg atoms, but with the absence of radial modifications. This must be connected to the fact that the tetrahedra share a vertex with the Cr-centered octahedron, a configuration which allows more flexibility for a relative rotation of the polyhedra.

The extension of the relaxation process up to the second shell is not observed in the corundum solid solution, in which it is limited to the first coordination shell.[15] Such a difference between these two solid solutions can be related to the lattice rigidity. The bulk modulus B is smaller in $MgAl_2O_4$ than in α-Al_2O_3, 200 and 251 GPa, respectively.[36] This difference directly arises from the peculiarity of the structure of these two crystals. In the spinel structure, one octahedron is edge shared to six Al octahedra and corner shared to six Mg-centered tetrahedra [Fig. 3(b)]. In corundum, each octahedron is face shared with another, in addition to corner and edge-sharing bonds. This is at the origin of the rigidity of the corundum structure, which is less able to relax around a substitutional impurity such as Cr^{3+}, and relaxation is thus limited to the first neighbors.

IV. CONCLUSIONS

This study provides a direct evidence of the structural relaxation during the substitution of Cr for Al in a $MgAl_2O_4$ spinel. The local structure determined by x-ray absorption spectroscopy and first-principles calculations show similar Cr-O distances and local symmetry in dilute and concentrated spinels. This demonstrates that, at the atomic scale, Vegard's law is not obeyed in the $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ solid solution. Though this result has been obtained in other types of materials (semiconductors, mixed salts), it is particularly relevant for oxides such as spinel and corundum. Indeed, the application of Vegard's law has long been a structural tool to interpret, within the so-called "point charge model,"[4] the color of minerals containing transition metal ions. In spinel, the full relaxation of the first shell is partially accommodated by strain-induced bond buckling, which was found to be weak in corundum. Important angular tilts of the Mg-centered tetrahedra around the Cr-centered octahedron have been calculated, while the angles between Cr- and Al-bearing edge-sharing octahedra are hardly affected. The improved thermal and mechanical properties of a Cr-doped spinel may be explained by remanent local strain fields induced by the full relaxation of the structure around chromium, as it has been observed in other solid solutions.[2] Another important consequence of relaxation concerns the origin of the partition of elements between minerals and liquids in geochemical systems.[5] Finally, the data obtained in this study will provide a structural basis for discussing the origin of color in red spinel and its variation at high Cr contents. Indeed, the origin of the color differences between Cr-containing minerals (ruby, emerald, red spinel, and alexandrite) is still actively debated.[6,8,37]

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are very grateful to O. Proux (FAME beamline) for help during the experiment. The theoretical part of this work was supported by the French CNRS computational Institut of Orsay (Institut du Développement et de Recherche en Informatique Scientifique) under project 62015. This work has been greatly improved through fruitful discussions with E. Balan, F. Mauri, M. Lazzeri, and Ph. Sainctavit. This is IPGP Contribution No. 2242.

*amelie.juhin@impmc.jussieu.fr
†hazemann@grenoble.cnrs.fr

[1] D. Levy, G. Artioli, A. Gualtieri, S. Quartieri S, and M. Valle, Mater. Res. Bull. **34**, 711 (1999).
[2] C. Laulhé, F. Hippert, J. Kreisel, M. Maglione, A. Simon, J. L. Hazemann, and V. Nassif, Phys. Rev. B **74**, 014106 (2006).
[3] A. I. Frenkel, D. M. Pease, J. I. Budnick, P. Metcalf, E. A. Stern, P. Shanthakumar, and T. Huang, Phys. Rev. Lett. **97**, 195502 (2006).
[4] R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
[5] J. Blundy and B. Wood, Nature (London) **372**, 452 (1994).
[6] J. M. Garcia-Lastra, M. T. Barriuso, J. A. Aramburu, and M. Moreno, Phys. Rev. B **72**, 113104 (2005).
[7] M. Moreno, M. T. Barriuso, J. M. Garcia-Lastra, J. A. Aramburu, P. Garcia-Fernandez, and M. Moreno, J. Phys.: Condens. Matter **18**, R315 (2006).
[8] E. Gaudry, Ph. Sainctavit, F. Juillot, F. Bondioli, Ph. Ohresser, and I. Letard, Phys. Chem. Miner. **32**, 710 (2006).
[9] K. Langer, Z. Kristallogr. **216**, 87 (2001).
[10] J. L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B **30**, 6217 (1984).
[11] L. Galoisy, Phys. Chem. Miner. **23**, 217 (1996).
[12] J. C. Mikkelsen, Jr. and J. B. Boyce, Phys. Rev. B **28**, 7130 (1983).
[13] A. I. Frenkel, E. A. Stern, A. Voronel, M. Qian, and M. Newville, Phys. Rev. B **49**, 11662 (1993).
[14] C. Lamberti, E. Groppo, C. Prestipino, S. Casassa, A. M. Ferrari, C. Pisani, C. Giovanardi, P. Luches, S. Valeri, and F. Boscherini, Phys. Rev. Lett. **91**, 046101 (2003).
[15] E. Gaudry, A. Kiratisin, P. Sainctavit, C. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon, Phys. Rev. B **67**, 094108 (2003).
[16] P. Thibaudeau and F. Gervais, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3543 (2002).
[17] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujyan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P. Roux, and J.-L. Hazemann, Phys. Scr., T **T115**, 970 (2005).
[18] N. Newville, J. Synchrotron Radiat. **8**, 322 (2001).
[19] B. Ravel and M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **12**, 537 (2005).
[20] Calculations were performed with PARATEC (PARAllel Total Energy Code) by B. Pfrommer, D. Raczkowski, A. Canning, and S. G. Louie, Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, Ch. Pickard, and P. Haynes). For more information see www.nersc.gov/projects/paratec
[21] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
[22] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
[23] T. Yamanaka and Y. Takeuchi, Z. Kristallogr. **165**, 65 (1983).
[24] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
[25] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri, Phys. Rev. B **66**, 195107 (2002).
[26] D. Cabaret, E. Gaudry, M. Taillefumier, P. Sainctavit, and F. Mauri, Phys. Scr., T **T115**, 131 (2005).
[27] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
[28] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, J. Phys. C **5**, 2845 (1972).
[29] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, J. Phys. C **8**, 2591 (1975).
[30] M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 329 (1979).
[31] D. L. Wood and G. F. Imbush, J. Chem. Phys. **48**, 5255 (1968).
[32] D. Bravo and R. Böttcher, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 7295 (1992).
[33] S. L. Votyakov, A. V. Porotnikov, Y. V. Shchapova, E. I. Yuryeava, and A. L. Ivanovskii, Int. J. Quantum Chem. **100**, 567 (2004).
[34] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. **4**, 317 (1979).
[35] R. D. Shannon, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. **32**, 751 (1976).
[36] O. L. Anderson and J. E. Nafe, J. Geophys. Res. **70**, 3951 (1965).
[37] J. M. Garcia-Lastra, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, and M. Moreno, Phys. Rev. B **74**, 115118 (2006).

4.3 Fiabilité du modèle structural obtenu

Dans ce travail, nous nous sommes efforcés d'évaluer la qualité du modèle structural calculé *ab initio* : en effet, il fournit, outre les distances interatomiques directement comparables aux distances expérimentales, une information quantitative sur les processus de relaxation angulaire, qui ne peut, elle, être comparée à une observable expérimentale. Je vais donc maintenant discuter les choix qui ont été faits dans la partie simulation, notamment sur la façon dont a été menée la relaxation par calcul de minimisation d'énergie. Par ailleurs, je préciserai les investigations menées concernant l'identification des deuxièmes voisins du Cr, car leur nature, comme on le verra par la suite, s'avère importante dans la discussion sur l'origine de la variation du champ cristallin.

4.3.1 Précisions sur les calculs *ab initio*

La première étape du calcul *ab initio* consiste à relaxer une cellule unitaire de $MgAl_2O_4$. Au départ, le paramètre de maille et les positions atomiques sont donc celles de la structure expérimentale [141]. Nous avons fait le choix, dans le calcul de minimisation d'énergie, de relaxer à la fois les positions interatomiques et le paramètre de maille de la structure, de façon à minimiser les forces interatomiques mais aussi la pression totale sur la cellule. La position générale des O est en bon accord (+ 0.3 % pour le paramètre u) avec l'expérience, mais le paramètre de maille est sous-estimé de 1.6 %, ce qui est systématique dans l'approximation de la densité locale (LDA) [63]. A partir de cette cellule totalement relaxée, on construit une supercellule 2×2×2, dans laquelle un atome de Al est substitué par un Cr. On rappelle que cette cellule est constituée de 112 atomes, dont 1 Cr et 31 Al (voir chapitre 3) : elle est de taille suffisante d'une part pour minimiser les interactions, entre Cr voisins et d'autre part pour s'approcher de la concentration en Cr de l'échantillon naturel. Dans la supercellule substituée, le rapport Cr/Al vaut 0.03 alors qu'il vaut environ 0.005 et 0.01 dans les échantillons naturels. Cette différence peut paraître importante, mais il faut souligner les difficultés de convergence du calcul liées à l'utilisation de supercellules contenant plus de 150 atomes en DFT. Le choix d'une supercellule plus grande n'a donc pas été envisagé.

Une fois la supercellule substituée par un atome de Cr, on relaxe les positions atomiques, sans cette fois relaxer le paramètre de maille. Avant de réaliser ce calcul, l'atome de Cr a été légèrement sorti de sa position particulière ($16d$), de façon à ce que le système puisse évoluer vers un minimum absolu de l'énergie totale. Nous avons constaté que le Cr réintègre cette position, et que la symétrie D_{3d} de l'environnement relaxé correspond bien à ce minimum. L'intérêt de partir d'une cellule unitaire totalement relaxée réside dans la possiblité de pouvoir comparer l'énergie totale des différents systèmes, par exemple pour évaluer l'énergie mise en jeu lors de la relaxation. Cette énergie, définie comme la différence d'énergie totale entre le système substitué non-relaxé et le système substitué relaxé, a été évaluée dans le cas du spinelle chromifère à 36 kJ/mol. L'aspect énergétique de la relaxation sera brièvement discuté dans le chapitre 7.

La convergence du calcul en fonction du nombre de points k et de la taille de la base d'onde planes (*cutoff*) nécessaire pour développer les fonctions d'onde a été vérifiée à chaque étape. Dans le modèle structural relaxé obtenu pour $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, on constate que les distances interatomiques sont sous-estimées par rapport aux distances expérimentales, ce qui est dû à l'erreur commise sur le paramètre de maille de $MgAl_2O_4$ (-1.6 %). Ainsi, nous avons recalé le paramètre de maille pour la supercellule de $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} à sa valeur expérimentale. Cette opération étant une homothétie, elle n'affecte pas les positions atomiques relatives, mais remul-

tiplie simplement les distances par 1.6 %. Par la suite, nous avons réalisé un deuxième calcul de minimisation d'énergie, en partant d'une cellule unitaire de $MgAl_2O_4$ pour laquelle les positions atomiques ont été relaxées et le paramètre de maille fixé à sa valeur expérimentale. Nous avons constaté que, dans ce deuxième modèle, les distances interatomiques et les angles sont pratiquement identiques à ceux calculés dans le premier modèle en recalant le paramètre de maille. Les différences sur les distances sont de l'ordre de 0.001 Å et les différences sur les angles de l'ordre de 0.01°.

4.3.2 Précisions sur le calcul du spectre XANES

Dans la publication, le spectre XANES présenté a été calculé dans l'approximation dipolaire électrique pour le modèle totalement relaxé (le paramètre de maille est donc égal à sa valeur calculée, a_{calc}). On peut donc s'interroger sur l'influence de la valeur du paramètre de maille concernant l'accord obtenu entre les spectres calculé et expérimental. La figure 4.2 présente les spectres XANES calculés pour les deux modèles relaxés de $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, la valeur du paramètre de maille étant prise égale à a_{calc} ou a_{exp}. Les spectres théoriques ont été recalés en énergie par rapport à la montée du seuil sur le spectre expérimental (structure c) et renormalisés en intensité avec un facteur identique. On observe un décalage des structures d, e et f vers les basses énergies pour le spectre calculé avec a_{exp}, c'est-à-dire pour les distances interatomiques plus grandes. La position des structures est en effet étroitement liée aux distances interatomiques dans la sphère de coordination du Cr, suivant la règle empirique de Natoli [86] :

$$E \cdot d^2 = cte, \tag{4.1}$$

où E est l'énergie de la structure due à la contribution des atomes situés à une distance d du Cr. Ce décalage vaut respectivement 0.7 eV, 1.0 eV et 1.5 eV pour les structure d, e et f. On constate que l'accord avec le spectre expérimental est meilleur au niveau des structures d et e pour le modèle utilisant le paramètre de maille expérimental. Pour la structure f, l'accord est moins bon mais on ne peut pas conclure sur la pertinence de l'un ou l'autre des modèles.Ainsi, le modèle obtenu à partir du paramètre de maille expérimental donne un meilleur accord avec l'expérience, même si le décalage des structures est limité. Néanmoins, il est important de souligner que la validation du modèle relaxé avec a_{calc} est effectuée par la double comparaison au spectre expérimental et au spectre calculé pour le modèle non-relaxé (avec a_{calc}) : le désaccord manifeste entre les deux spectres calculés, notamment sur le seuil (structures a, b, c) et sur la structure d, permet de conclure sans ambiguïté sur la pertinence du modèle relaxé par rapport au non-relaxé.

4.3.3 Nature des deuxièmes voisins du Cr

La nature des deuxièmes voisins dans les échantillons naturels a été déterminée sans ambiguïté à partir des données EXAFS : en isolant le deuxième pic visible sur la transformée de Fourier du signal EXAFS (R = 2.0 Å - 3.1 Å), nous avons réalisé des fits de la transformée de Fourier inverse pour différentes compositions de la couche de deuxièmes voisins (6 atomes Al, 6 atomes Cr ou un mélange de Cr/Al dans lequel la proportion de Cr est un paramètre déterminé dans le fit). Le meilleur fit a été obtenu pour une couche constituée de 6 Al, ce qui est cohérent avec la composition des échantillons. Il n'y a donc pas de clusters d'atomes de Cr. Par conséquent, nous pouvons conclure que la composition du modèle théorique utilisé, dans lequel les deuxièmes voisins sont constitués uniquement d'atomes de Al, est compatible avec les données expérimentales.

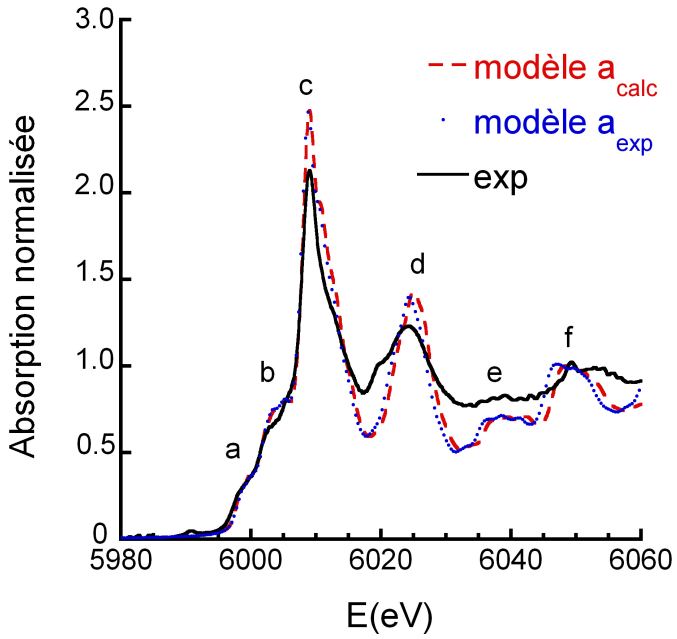

Figure 4.2: Comparaison entre le spectre XANES calculé dans l'approximation dipolaire électrique pour le modèle totalement relaxé (modèle a_{calc}) et le modèle structural obtenu à partir du précédent en recalant le paramètre de maille à sa valeur expérimentale (modèle a_{exp}). Le paramètre de convolution utilisé ici n'est pas constant comme dans la publication, mais linéaire par morceaux [46].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la combinaison des spectroscopies EXAFS / XANES au seuil K du Cr et de calculs monoélectroniques permet d'obtenir une vision cohérente et complète du processus de relaxation dans $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}. Le bon accord obtenu sur les distances interatomiques entre spectroscopie EXAFS et calculs *ab initio* permet de conclure sur la relaxation quasi-totale des six premiers voisins O, sur la relaxation partielle de la deuxième couche de coordination, constituée de six Al, et sur le fait que les positions atomiques des voisins plus lointains ne sont pas affectées. La relaxation à moyenne distance est accommodée d'une part par la distorsion et la rotation des tétraèdres MgO_4 autour de l'octaèdre central, et d'autre part par la distorsion angulaire et radiale des octaèdres AlO_6 voisins. La symétrie D_{3d} du site de substitution est par ailleurs conservée.

Chapitre 5

Etude du pyrope chromifère $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}

Ce chapitre est consacré à la description de la relaxation structurale autour du Cr^{3+} en substitution dans le pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$. Il est divisé en trois sections : la première est dédiée à l'étude théorique et expérimentale du processus de relaxation dans un pyrope chromifère naturel. Elle est présentée sous la forme d'un article publié dans *American Mineralogist* en mai 2008 [69], dont je rappelle d'abord les principaux résultats. Je discute ensuite l'identification des deuxièmes et troisièmes voisins du Cr dans l'échantillon naturel, ainsi que les distances correspondantes. Je comparerai par ailleurs le spectre XANES obtenu pour le pyrope naturel à celui d'un échantillon synthétique, enregistré en mai 2008. La deuxième section présente les résultats de la synthèse et de l'affinement de structure du pôle pur chromifère, la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$. Ce travail étant plus récent que la publication, je rediscute dans une troisième section les résultats concernant le processus de relaxation dans le pyrope, à la lumière des données obtenues sur la knorringite.

5.1 Relaxation structurale dans $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}

5.1.1 Résumé étendu de l'article

Le grenat pyrope est un minéral important du manteau supérieur. La présence de Cr^{3+} en substitution de Al^{3+} lui confère une couleur rouge sombre, qui fait de lui une gemme utilisée depuis l'Antiquité. Par ailleurs, la concentration en Cr incorporé augmente avec la pression à laquelle se forme le pyrope, ce qui a conduit à l'élaboration d'un baromètre basé sur la concentration en Cr pour les roches du manteau terrestre [56, 106]. Enfin, la présence de Cr conduit au décalage vers les hautes pressions de la transformation spinelle-grenat, une transition importante du manteau supérieur. Comme pour le cas du spinelle, discuté au chapitre précédent, la connaissance du processus de relaxation autour du Cr permettra de poser les bases de la discussion des variations des propriétés physiques induites par sa présence dans le pyrope. Suivant la méthodologie établie pour le spinelle, nous avons utilisé la spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr sur un échantillon naturel provenant de Garnet Ridge (Navajo Volcanic Field, Arizona, Etats-Unis) de qualité gemme, monocristallin, de composition $(Mg_{2.14}Fe_{0.52}Ca_{0.31}Mn_{0.03})_{3.00}(Al_{1.91}Cr_{0.12}Fe_{0.06})_{2.09}Si_{2.95}O_{12}$. Des calculs monoélectroniques ont permis d'obtenir un modèle théorique relaxé d'un pyrope substitué de composition $Mg_3Al_{1.87}Cr_{0.13}Si_3O_{12}$ et de structure compatible avec les données expérimentales : on a alors des informations quan-

titatives à longue distance sur les distorsions radiales et angulaires induites par la substitution Al/Cr.

Cristallochimie du grenat naturel

Les grenats naturels sont souvent des solutions solides complexes, qui incorporent des cations, comme ceux du Fe et du Mn, pouvant se trouver à l'état divalent ou trivalent [50]. La détermination de la cristallochimie de l'échantillon naturel est nécessaire pour comprendre les processus de relaxation et de coloration dans le pyrope chromifère : en effet, la substitution de cations autres que Cr^{3+}, par leur taille, leur concentration et leur site d'incorporation, peut exercer une influence sur le processus de relaxation autour du Cr. Les analyses de composition réalisées à la microsonde électronique ne permettant pas d'obtenir l'état rédox de ces cations ni leur site d'incorporation, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption optique afin de déterminer le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+}, tout en considérant que le Mn se trouve à l'état divalent, incorporé dans le site X dodécaédral, conformément à la cristallochimie d'autres pyropes naturels [60]. Cette hypothèse a néanmoins peu d'influence sur la discussion de la relaxation structurale, étant donnée la faible concentration de cet élément. Nos résulats montrent que la majorité du Fe est incorporé sous forme divalente dans le site X. Le rapport Fe^{2+}/Fe_{tot} a été évalué à environ 90 %, à partir du coefficient d'extinction molaire de la bande c visible à 7830 cm^{-1} [133], de la densité mesurée pour l'échantillon et de la concentration totale en Fe. Une faible quantité de Fe^{3+} (environ 10 %) est incorporée dans le site octaédrique Y.

Environnement local autour du Cr

Les résultats expérimentaux (absorption optique et EXAFS) montrent que le Cr^{3+} est incorporé en site octaédrique. Il est intéressant de constater que ce n'est pas le cas d'ions plus gros, comme Sc^{3+}, qui est incorporé en site dodécaédrique dans le pyrope [89]. La distance moyenne Cr-O obtenue par EXAFS vaut 1.96 ± 0.01 Å, en bon accord avec la distance calculée *ab initio* (1.96 Å), alors que la distance expérimentale Al-O vaut 1.88 Å dans $Mg_3Al_2Si_3O_4$.
La distance Cr-O est voisine de celle à la fois prédite et calculée dans $Mg_3Cr_2Si_3O_4$ (1.96 Å) [88, 92], ce qui indique une relaxation importante de la première sphère de coordination. Nous pouvons par ailleurs conclure que la substitution modérée Mg/Fe intervenant en site X dodécaédrique n'a pas d'influence sur la relaxation des positions atomiques des premiers voisins.

La symétrie du site octaédrique substitué par le Cr est conservée lors de la substitution Al/Cr. Elle appartient au groupe ponctuel C_{3i}, qui possède un centre d'inversion et un axe C_3 (voir figure 5.1). Cet environnement ordonné est compatible avec la faible valeur du facteur de Debye-Waller obtenu pour la première couche de voisins, de même que la symétrie est en accord avec la faible valeur du coefficient d'extinction molaire du Cr^{3+} dans le pyrope [119]. L'octaèdre CrO_6 est légèrement plus allongé suivant l'axe C_3 que l'octaèdre AlO_6 dans $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$.

Processus de relaxation

Dans $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}, les distances théoriques Cr-Mg (3.22 Å) et Cr-Si (3.23 Å) sont intermédiaires entre les distances qui séparent le site octaédrique des sites dodécaédrique et tétraédrique dans les deux pôles purs $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$. Ceci indique une relaxation partielle des deuxième et troisième couches de coordination du Cr. En revanche, nos résultats montrent l'absence de relaxation structurale radiale pour la couche suivante, la distance Cr-O (3.55 Å) étant égale à la distance Al-O dans le pyrope.

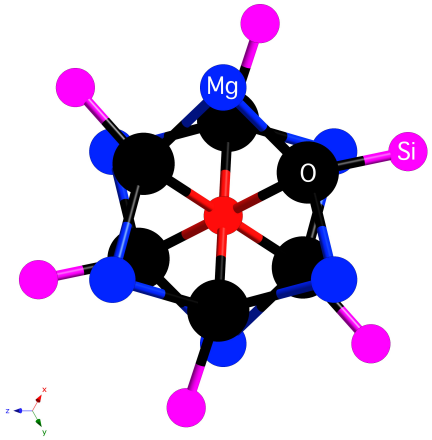

FIGURE 5.1: Environnement relaxé autour du Cr (en rouge). La figure montre l'existence d'un centre d'inversion sur le site du Cr et d'un axe C_3 perpendiculaire au plan de la feuille.

Dans la structure grenat, la relaxation structurale ne peut être réalisée que par des modes impliquant la déformation des unités polyédrales [127]. Pour décrire la structure relaxée, nous utilisons la notation de Novak et Gibbs [88], numérotant les atomes de O dans les différents polyèdres voisins du Cr (voir la figure 3 de la publication). Nos résultats théoriques montrent que la relaxation des deuxièmes et troisièmes voisins s'accompagne par ailleurs d'une diminution importante des angles entre le site Y et les sites X et Z : les angles Cr-O^1-Si et Cr-O^1-Mg valent respectivement 126.7° et 100.9°, contre 129.8° et 102.9°dans le pyrope. Les dodécaèdres MgO_8 partageant l'arête O_1-O_4 avec l'octaèdre central CrO_6 subissent une déformation conduisant à l'élongation de la distance moyenne Mg-O suivant une des deux faces diagonales du dodécaèdre (Mg-$O^{9,1,6,2}$), ainsi qu'à la distribution de l'ensemble des distances Mg-O dans le polyèdre. La distance la plus affectée est Mg-O^4 qui partage un sommet avec l'octaèdre central. La longueur de l'arête O_1-O_4 augmente fortement, en raison de l'expansion de l'octaèdre CrO_6, tandis que les deux arêtes voisines (partageant le sommet O_4 avec l'octaèdre) voient leur longueur diminuer. Le dodécaèdre est donc fortement déformé par la substitution Al/Cr. Dans les tétraèdres voisins, on n'observe pas de variation de la distance Si-O pour les quatre sommets, et la distance Si-O est identique à celle observée dans le pyrope. En revanche, le tétraèdre subit une distorsion angulaire due à l'expansion de l'octaèdre CrO_6, avec lequel il partage le sommet O_1, et à la déformation du dodécaèdre MgO_8, avec lequel il partage l'arête O_1-O_2 : celle-ci subit une rotation d'environ 2°, tandis que l'arête O_1-O_3 est légèrement allongée.

Au niveau des polyèdres voisins, la relaxation structurale due à la substitution Al/Cr est donc réalisée dans le grenat pyrope par deux mécanismes. Les dodécaèdres étant les polyèdres les plus volumineux, ils sont les plus déformables, ce qui explique l'importante modification constatée sur les distances Mg-O. Les tétraèdres étant plus petits que les dodécaèdres, la relaxation est accommodée à leur niveau par des distorsions angulaires plutôt que par une modification des distances Si-O. Ceci est cohérent avec la valeur plus faible du module de compressibilité pour le dodécaèdre MgO_8 que pour le tétraèdre SiO_4 (130 GPa *vs* 300 GPa [59]). L'énergie mise en jeu lors de la relaxation a été calculée à 41 kJ/mol.

5.1.2 Publication

American Mineralogist, Volume 93, pages 800–805, 2008

Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in pyrope garnet

Amélie Juhin,[1,*] Georges Calas,[1] Delphine Cabaret,[1] Laurence Galoisy,[1] and Jean-Louis Hazemann[2]

[1]Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR CNRS 7590 Université Paris VI, Université Paris VII, IPGP, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France
[2]Institut Néel, CNRS—Université Joseph Fourier, 25 Avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

Abstract

The structural environment of substitutional Cr^{3+} ion in a natural pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ has been investigated by Cr *K*-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and X-ray absorption near edge structure (XANES) coupled with first-principles computations. The Cr-O distance is close to that in knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, indicating a nearly full relaxation of the first neighbors. The local C_{3i} symmetry of the octahedral Y site is retained during Cr-Al substitution. The second and third shells of neighbors (Mg and Si) relax only partially. Site relaxation is accommodated by strain-induced bond buckling, with angular tilts of the Si-centered tetrahedra around the Cr-centered octahedron, and by a deformation of the Mg-centered dodecahedra.

Keywords: Cr-pyrope, relaxation, XAS, ab initio, trace elements and REE, chromium, crystal structure, garnet, quantum mechanical calculations

Introduction

Much interest is currently devoted to the study of defects in minerals. In particular, the precise determination of the structure around impurities is fundamental to understand the mechanisms of their incorporation or the physical properties of minerals such as coloration.

Chromium-bearing pyrope is an important mineral of the lithospheric upper mantle. Chromium concentration in this mineral increases with depth and is used in mantle barometry (Grütter et al. 2006). The presence of Cr in the garnet lattice shifts significantly the spinel-garnet transformation (a major phase boundary in the Earth's upper mantle) to pressures as high as 7 GPa (Klemme 2004). Pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ and knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ form a complete solid solution and garnets close to the pyrope 50-knorringite 50 composition occur as inclusions in natural diamonds (Irifune et al. 1982). In garnet of structural formula $X_3Y_2Z_3O_{12}$ (Novak and Gibbs 1971, with Z = Si in the present case), Cr^{3+} is small enough to substitute for Al^{3+} in the Y site, at the center of a slightly distorted octahedron of C_{3i} ($\bar{3}$) symmetry, giving rise to characteristic optical absorption spectra (Amthauer 1976). The Cr-O distance inferred from crystal field splitting indicates a significant relaxation of the Cr site in pyrope (Taran et al. 2004). However, direct information on the complete relaxation process is still lacking for Cr^{3+} substituted at minor amounts in garnets. In the α-Al_2O_3–α-Cr_2O_3 and $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ solid solutions, the Cr substitution for Al induces a significant relaxation, with a spatial extension depending on the host structure (Gaudry et al. 2006; Juhin et al. 2007). The precise determination of the relaxation in these kinds of systems is also crucial for the correct interpretation of data obtained from spectroscopies, such as X-ray absorption near edge structure (XANES), which are widely used to characterize these materials (see for example Quartieri et al. 2006 and Oberti et al. 2006).

The present work investigates the relaxation caused by the substitution of Al^{3+} by Cr^{3+} in pyrope. The combination of X-ray absorption spectroscopy (XAS) and density functional theory (DFT) calculations demonstrates a nearly full relaxation of the substituted Y site, the structural relaxation extending at least to the third neighbor shell.

Experimental methods

Experimental details

We investigated a natural gem-quality pyrope single crystal from Garnet Ridge, Arizona, brought up by ultramafic diatremes of the Navajo Volcanic Field and considered as characteristic of the underlying shallow upper mantle (Wang et al. 1999). Its density was estimated as 3.53 by the standard Archimedes method with a toluene bath. The pyrope contains (wt%) 40.6 SiO_2, 19.8 MgO, 22.3 Al_2O_3, 2.09 Cr_2O_3, 9.59 FeO, 4.01 CaO, and 0.48 MnO. The composition was analyzed using the Cameca SX50 electron microprobe at the CAMPARIS facility (Universities of Paris 6/7, France). A 15 kV voltage with a 40 nA beam current was used. X-ray intensities were corrected for dead-time, background and matrix effects using the PAP correction procedure (Pouchou and Pichoir 1985). The standards used were $CaMgSi_2O_6$, $KAlSi_3O_8$, α-Fe_2O_3, and α-Cr_2O_3.

Optical measurements were performed at 293 K between 4000 and 30 000 cm^{-1}. The pyrope single crystal was investigated in transmission using a UV-visible-NIR computerized Cary 5G double beam spectrophotometer. The spectral resolution varied from 1 nm in the UV region to 2 nm in the visible region.

Chromium *K*-edge X-ray absorption spectra were collected at room temperature on beamline BM30b (FAME), at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) operated at 6 GeV. Calibration was made with respect to the first inflection point in a Cr metal foil (5989 eV). The data were recorded using the fluorescence mode with a Si (220) double crystal and a Canberra 30-element Ge

* E-mail: amelie.juhin@impmc.jussieu.fr

detector (Proux et al. 2006), with a spacing of 0.1 eV and of 0.05 $Å^{-1}$, respectively in the XANES and EXAFS regions. Data treatment and EXAFS analysis were performed using the IFEFFIT program suite (Ravel and Newville 2005). A multiple-shell fit was performed in the R-space between 1.1 and 3.5 Å within the k-range 3.7–10.2 $Å^{-1}$, including the first four single scattering paths (O, Mg, Si, and O). The Mg and Si paths were treated identically. We used a single amplitude parameter for all paths, one single energy shift Δe_0 (fitted to –0.1 eV) for all paths, two distinct mean-square displacement values σ^2 for the oxygen shells and the non-oxygen (fitted to 0.0030 and 0.011 $Å^2$), and three different path lengths ΔR_i. The R-factor was 0.017.

Computational details

To complement the information provided by EXAFS, an ab-initio simulation of the structural relaxation was performed to quantify the geometric surrounding around an isolated Cr^{3+}. The first-principles calculations are based on DFT in the local density approximation (LDA) and were done in two steps. First, we performed an ab initio energy minimization calculation of a unit cell of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (160 atoms). The starting structure was the one refined at 300 K by Pavese et al. (1995). We used periodic boundary conditions, with plane wave basis set and norm-conserving pseudopotentials. For Si, we considered 3s, 3p, 3d as valence states (core radii of 1.05 a.u., $\ell = 2$ taken as local part) and those of Juhin et al. (2007) for Mg, Al, and O. The total energy of this unit cell was minimized with cut-off energy of 70 Ry and sampling of the Brillouin zone (BZ) at Γ + (1/2, 1/2, 1/2), in such a way that all atomic positions and the lattice parameter were allowed to vary. In the resulting structure, the magnitude of the interatomic forces lies below 2×10^{-5} Ry/a.u. with an external stress of 3×10^{-5} GPa. We obtained a lattice constant of 11.26 Å (–1.6% relative to the experimental structure of Pavese et al. 1995). Compared to previous ab initio studies, either performed within DFT (in the Generalized Gradient Approximation, Winkler et al. 2000) or within the Hartree-Fock method (D'Arco et al. 1996), our calculated lattice parameter is slightly smaller. This underestimation is expected and indeed inherent to the LDA (Hybertsen and Louie 1984). We calculated the general position for the O atom as (0.0324, 0.0518, 0.6529), in good agreement with the experiment (Pavese et al. 1995).

Secondly, to simulate the Cr-defect, an Al atom was substituted by a Cr in its exact position, within the 160 atom cell previously obtained. This supercell contains 1 Cr, 15 Al, 24 Mg, 24 Si, and 96 O atoms. It will be designated here after as the "non-relaxed" model. The "relaxed model" was obtained by relaxing all atomic positions with the same cut-off energy and BZ sampling, while the size of the supercell was kept fixed. The calculation was done using spin-polarization in the local spin density approximation, to reproduce correctly the spin-state of Cr^{3+}. The pseudopotential used for Cr is that of Juhin et al. (2007). The minimal Cr-Cr distance (11.26 Å) was large enough to minimize interactions between two impurities. We evaluated the total energy for both the non-relaxed and relaxed models, and the difference provides the relaxation energy. To compare directly all the theoretical bond distances to the experimental ones, we rescaled the lattice parameter to its experimental value at $T = 300$ K (Pavese et al. 1995) for both models. This operation is homothetic and does not affect the reduced atomic positions.

As the analysis of the experimental XANES features is not straightforward, we computed the XANES spectrum at the Cr *K*-edge for the relaxed model previously obtained. A similar calculation was also performed for the non-relaxed model, to investigate the effect of the relaxation on the XANES. The method used for XANES calculations is described in Taillefumier et al. (2002). It has been successfully applied to the case of pure phases (e.g., C *K*-edge in diamond, Si and O *K*-edges in α-quartz, Taillefumier et al. 2002) and to the case of dilute systems (e.g., Ti, Fe, and Cr *K*-edges in corundum, Gaudry et al. 2005). In the case of pyrope, the XANES calculation was performed in the electric dipole approximation, using the same first-principles code as the one previously mentioned. The pseudopotentials used were the same, except that of Cr, which was generated with only one 1s electron. Convergence was reached for a 70 Ry energy cut-off for the plane-wave expansion, one k-point for the charge density calculation, and a Monkhorst-Pack grid of $2 \times 2 \times 2$ k-points in the BZ for the absorption cross-section calculation. The continued fraction was computed with a constant broadening $\gamma = 1.1$ eV, which takes into account the core-hole lifetime (Krause and Oliver 1979).

Results and discussion

Crystal chemistry of Cr^{3+} in natural pyrope from Garnet Ridge

Figure 1 shows the optical absorption spectrum recorded at room temperature in the NIR-visible-UV range. The spectrum shows two broad intense absorption bands with maxima at 17 620 and 24 310 cm^{-1}, caused respectively by the spin-allowed *dd* transitions $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ and $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ of octahedral Cr^{3+}. Three strong bands, labeled a, b, and c, are visible in the NIR range at 4530, 6150, and 7830 cm^{-1}: they are due to three spin-allowed transitions of Fe^{2+} lying in a dodecahedral environment, which are respectively $^5A \rightarrow {}^5A$, $^5A \rightarrow {}^5B_3$, and $^5A \rightarrow {}^5B_2$. Additionally, the sharp band at 27 200 cm^{-1} accounts for the presence of Fe^{3+} in octahedral field and arises from the spin-forbidden transition $^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$. The general shape of the spectrum, the background, the position and relative intensities of the bands are similar to those of the spectra reported earlier for a pyrope from Garnet Ridge in the NIR range (Moore and White 1972) and in the visible-UV range (White and Moore 1972).

To derive the crystal chemistry of this natural sample, the ratio Fe^{2+}/Fe_{tot} can be estimated by calculating the concentration of Fe^{2+}, using the measured density of the sample and the value of the molar extinction coefficient given by White and Moore (1972) for band c. A rough estimate provides $Fe^{2+}/Fe_{tot} = 90 \pm 2\%$, which leads to the formula: $(Mg_{2.14}Fe_{0.52}Ca_{0.31}Mn_{0.03})_{3.00}(Al_{1.91}Cr_{0.12}Fe_{0.06})_{2.09}Si_{2.95}O_{12}$.

Evidence of a full relaxation at the Cr site in pyrope

The Fourier Transform of the EXAFS signal shows the contribution of the various coordination shells around substitutional Cr^{3+} (Fig. 2). The experimental Cr-O distance is equal to 1.96 Å (±0.01 Å), with six O first neighbors (Table 1). The low Debye-Waller factor σ (0.055 Å) indicates the absence of radial distortion of the Y site and is consistent with a single Cr-O distance. This shows that Cr^{3+} is incorporated in the octahedral Y site, which is consistent with the optical absorption data. Indeed, this is not the case for large trivalent ions substituted in garnets such as Sc^{3+} [$r(Sc^{3+}) = 0.730$ Å vs. $r(Cr^{3+}) = 0.615$ Å, Shannon and Prewitt 1969], which enters the dodecahedral X site in py-

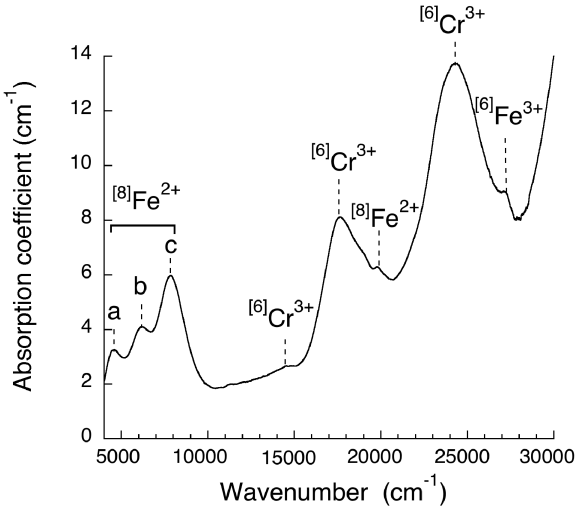

Figure 1. UV-visible-NIR absorption spectrum of a natural pyrope from Garnet Ridge, Arizona. The spectrum is uncorrected for light scattering due to crystal imperfections and mineral inclusions. The attribution of the main bands is discussed in the text. Additionally, two weak spin-forbidden transitions of octahedral Cr^{3+} occur at 14 530 and 14 840 cm^{-1}. The sharp band at 19 800 cm^{-1} is due to a spin-forbidden transition of dodecahedral Fe^{2+}.

rope (Oberti et al. 2006) and the Y site in andradite (Quartieri et al. 2006). In the latter, the presence of larger Ca^{2+} in the X site [r(Ca^{2+}) = 1.12 Å vs. r(Mg^{2+}) = 0.89 Å] and Fe^{3+} in Y site [r(Fe^{3+}) = 0.645 Å vs. r(Al^{3+}) = 0.530 Å] significantly increases the Y site dimension and hence favors the incorporation of larger substitutional cations in octahedral position.

The experimental Cr-O distance is consistent with previous EXAFS-derived determinations in other silicates showing a Cr substitution for Al (Calas et al. 1984). The theoretical Cr-O distance was calculated as 1.96 Å in the relaxed model, for a single substitutional Cr^{3+} in a pure phase of $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$. It is in good agreement with the experimental one, derived for the natural sample investigated, which shows that limited X site substitution does not influence the relaxation process of the oxygen first neighbors around Cr^{3+}. The Cr-O distance is similar to that predicted in knorringite (1.96 Å, Novak and Gibbs 1971) but larger than the Al-O distance in pyrope (1.89 Å, Pavese et al. 1995), which may be related to the difference between the ionic radii of octahedral Cr^{3+} and Al^{3+}. Although the structure of knorringite has not been yet refined, the Cr-O distance of 1.96 Å has been predicted by a multiple regression analysis (Novak and Gibbs 1971). This is in agreement with the distance calculated as 1.960 Å by Ottonello et al. (1996) but slightly different from the value of 1.975 Å calculated by Milman et al. (2001).

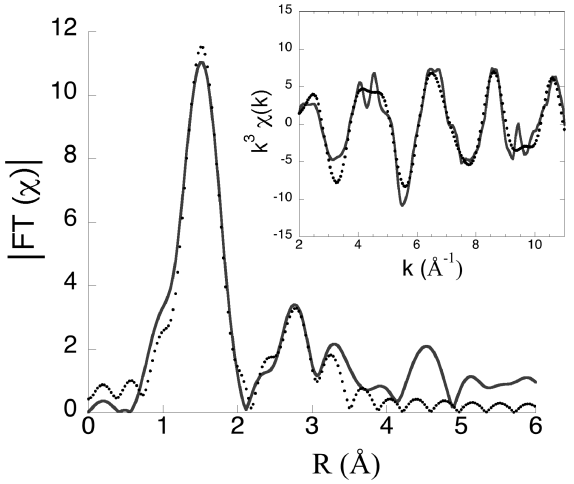

FIGURE 2. Fourier transform of the EXAFS data (solid line) and fit model (dots) for natural Cr-bearing pyrope investigated (k-range = 3.7–10.2 $Å^{-1}$, R-range = 1.1–3.5 Å). The fitted parameters were $\Delta e_0 = -0.1$ eV, $\sigma^2 = 0.0030/0.011$ $Å^2$ for the oxygen/non-oxygen shells. Distances and coordination numbers are reported in Table 1 and discussed in the text. Inset: k^3-weighted $\chi(k)$ (solid lines) and fit (dots).

The Cr-O distance obtained in this study thus demonstrates the existence of a nearly full structural relaxation around Cr^{3+}. Using the relaxation parameter of Martins and Zunger (1984), here defined as

$$\varsigma = \frac{R_{Cr\text{-}O}(Mg_3Al_2Si_3O_{12}:Cr^{3+}) - R_{Al\text{-}O}(Mg_3Al_2Si_3O_{12}}{R_{Cr\text{-}O}(Mg_3Cr_2Si_3O_{12}) - R_{Al\text{-}O}(Mg_3Al_2Si_3O_{12})} \quad (1)$$

this corresponds to the relaxation limit $\varsigma \rightarrow 1$. This value is consistent with the one obtained by deriving the mean Cr-O distance from optical absorption spectra in a point charge model approach ($\varsigma = 0.77$, Taran et al. 2004), within the respective uncertainties of the methods. The existence of a significant relaxation around Cr^{3+} has been previously observed in several minerals, such as grossular ($\varsigma = 0.82$, Langer et al. 2004; $\varsigma = 0.77$, Wildner and Andrut 2001), ruby ($\varsigma = 0.76$, Gaudry et al. 2006), and $MgAl_2O_4$ spinel ($\varsigma = 1$, Juhin et al. 2007). For Sc^{3+} entering the Y site of

TABLE 1. Calculated and experimental distances (Å), angles inside and between polyhedra (°), for the different structures considered in this work

		$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ exp* (300 K)	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ calc (293 K)	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} exp (293 K)	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} calc (293 K)†	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ predicted‡
Y-O	Cr-O	–	–	[6] 1.96(1)	[6] 1.96	[6] 1.96
	Al-O	[6] 1.8868(1)	[6] 1.89	–	–	–
Y-X	Cr-Mg	–	–	[6] 3.32(5)	[6] 3.22	[6] 3.25‖
	Al-Mg	[6] 3.202§	[6] 3.20	–	–	–
Y-Z	Cr-Si	–	–	[6] 3.32(5)	[6] 3.23	[6] 3.25‖
	Al-Si	[6] 3.202§	[6] 3.20	–	–	–
Y-O	Cr-O	–	–	–	[6] 3.55	[6] 3.57‖
	Al-O	[6] 3.555§	[6] 3.55	–	–	–
Z-O	Si-O	[4] 1.6339(1)	[4] 1.65	–	[4] 1.65	[4] 1.64
X1-O	Mg-$O^{9,1,6,2}$	[4] 2.1981(1)	[4] 2.20	–	[3] 2.20, [1] 2.22	[4] 2.24
X2-O	Mg-$O^{4,8,10,7}$	[4] 2.3408(1)	[4] 2.32	–	[1] 2.29, [1] 2.30, [1] 2.33, [1] 2.34	[4] 2.36
X-edges	O^4-$O^{6,7}$	2.7083(1), 2.7777(1)	2.69, 2.76	–	2.64, 2.74	2.70, 2.78
Y-edges	O^1-$O^{4,5}$	2.6184(1), 2.7173(1)	2.60, 2.73	–	2.69, 2.87	2.71, 2.82
Z-edges	O^1-$O^{2,3}$	2.4964(1), 2.7500(1)	2.52, 2.77	–	2.51, 2.79	2.51, 2.76
O -Ŷ-O	O^1-Cr-O^4	–	–	–	86.3	87.8
	O^1-Al-O^4	87.88(1)	87.3	–	–	–
OAV#		4.92	8.1		15.2	5.28‖
Alpha	Edge O^1-O^2	27.500(3)	28.0	–	30.1	29.4‖
	Edge O^3-O^{13}	27.500(3)	28.0	–	28.3	29.4‖

Notes: The O's superscripts correspond to the Novak and Gibbs labeling (see Fig. 3). The numbers in brackets indicate the multiplicity of the bond distances.
* Pavese et al. (1995).
† After rescaling of the lattice parameter by 1.6% (see Methods).
‡ Novak and Gibbs (1971). No uncertainty is available.
§ Calculated from Pavese et al. (1995).
‖ Calculated from Novak and Gibbs (1971).
OAV (°) is the octahedral angular variance from Robinson et al. (1971).

andradite, only a partial relaxation was observed, with $\varsigma = 0.47$ (calculated from Quartieri et al. 2006, for an andradite sample with 2.71 wt%-Sc_2O_3). These observations confirm that relaxation processes are a common feature of impurity insertion in mineral lattices, demonstrating the limitation of the Vegard law in solid solutions (Galoisy 1996). The evidence of relaxation provides also support for the elastic-strain theory, used to rationalize the incorporation of elements in mineral structures (Allan et al. 2003).

Our ab initio structural relaxation study shows that the geometry of the Cr site in the relaxed model for Cr-pyrope is similar to that of the Y site in pyrope. Like for pyrope and knorringite, the symmetry belongs to the C_{3i} point group, with an inversion center and a ternary axis, which is perpendicular to the plane formed by the O5, O11, and O12 atoms (Fig. 3). The presence of an inversion center is consistent with the low value of the molar extinction coefficient of Cr^{3+} in pyrope (Taran et al. 1994). The preservation of the trigonal distortion after substitution at the Y site has also been observed with electron paramagnetic resonance in Cr^{3+}-bearing yttrium-aluminum and yttrium-gallium garnets (Carson and White 1961). Our calculations show that the Cr-centered octahedron is slightly more distorted in the relaxed Cr-pyrope, with O-Cr-O angles of 86.3°, than in unsubstituted pyrope (O-Al-O angles calculated as 87.3°, in good agreement with the value of Bosenick et al. 2000) and in knorringite (O-Cr-O angles predicted as 88.0°, Novak and Gibbs 1971). The octahedral angular variance (Robinson et al. 1971) increases from 8.1 to 15.2 $(°)^2$ and the shared O1-O4 edges lengthen less than the unshared O1-O5 edges (Table 1). Hence, the octahedron is elongated along the $\bar{3}$ axis, as predicted by Ungaretti et al. (1995).

Spatial extension of the relaxation around Cr^{3+}

As reported in Table 1, the theoretical Cr-Mg and Cr-Si distances in the relaxed Cr-pyrope, 3.22 and 3.23 Å, respectively, are intermediate between the distances, which separate octahedral Y sites from dodecahedral X and tetrahedral Z sites in pyrope and knorringite. This indicates that the Mg/Si second and third neighbors relax partially, as observed in spinel, whereas they are located at a larger distance from Cr. Indeed, because of the existence of deformable dodecahedral X sites, the bulk modulus B of pyrope is equal to 180 GPa (Pavese et al. 1995), a value smaller than that of spinel (200 GPa, Anderson and Nafe 1965). The calculated Cr-O and Al-O distances corresponding to the fourth neighbors (3.55 Å) are equal, showing that this shell is not affected by substitution.

The reliability of the structural relaxed model obtained for Cr-pyrope was evaluated by a simulation of the Cr *K*-edge XANES spectrum. As shown on Figure 4, all XANES features, labeled a to g, are reproduced by the simulation. Pre-edge features cannot be simulated in the electric dipole approximation since the Cr site is centrosymmetric, as they arise from pure electric quadrupole transitions. The effect of the relaxation on XANES was evaluated by computing the spectrum for the non-relaxed model (Fig. 4). The main edge region (peaks b, c, and d) is not correctly reproduced. Although the intensity, shape and position of features e and f are similar for the relaxed and non-relaxed models, the shape and relative intensity of peak g is improved for the relaxed one. The best agreement with experimental data are thus achieved for the relaxed model.

The Cr-Mg and Cr-Si distances (3.32 Å) derived from EXAFS data are larger than the theoretical ones (Table 1), even within the experimental uncertainty (±0.05 Å). Unexpectedly, they are also larger than those in knorringite, but the interatomic distances in

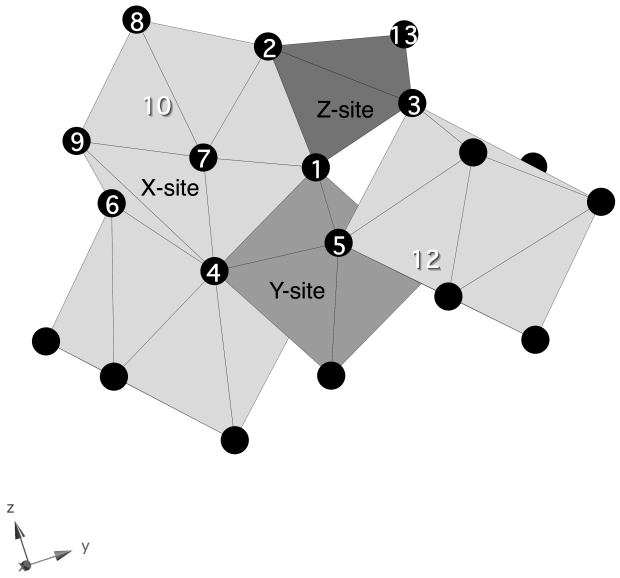

FIGURE 3. Portion of the garnet structure. The O atoms are labeled according to Novak and Gibbs (1971), with additional labels 9, 10, 11, 12, and 13. The trigonal axis is perpendicular to the plane formed by the O5, O11, and O12 atoms, along the (111) direction. It is retained after substitution of Al by Cr, as well as the inversion.

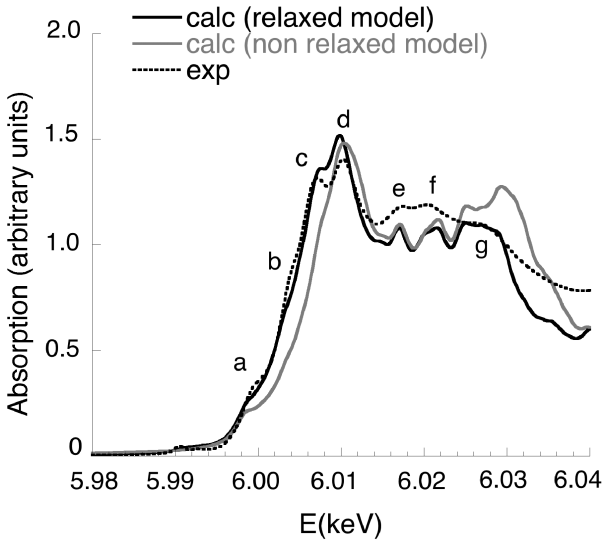

FIGURE 4. Chromium *K*-edge XANES spectra in $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}. The experimental signal (dotted line) is compared with the theoretical spectra calculated for the relaxed model (black solid line) and for the non-relaxed model for Cr-pyrope (gray solid line). Both calculated spectra have been normalized to the experimental one with the same factor. The pre-edge is visible at 5.991 keV.

this end-member have been only predicted, as previously mentioned. A possible explanation lies in the relative weakness of the second peak on the FT (Fig. 2), despite the significant number of scattering atoms (Mg, Si, and further O) contributing to it. Hence, it was not fitted separately from the first peak, because of the reduced number of independent parameters, which prevented non-ambiguous assignments. The choice of other X cations, such as Ca/Fe or mixed shell of Mg, Ca, and Fe according to sample composition, did not improve the fit. Nevertheless, XANES simulation using the relaxed model is in favor of a second shell mostly composed of Mg atoms, consistently with the relative abundance of Mg, Ca, and Fe atoms in the sample. To confirm this result, the experimental investigation of a synthetic Cr-bearing pyrope and the simulation of XANES spectra for various second shell compositions may be needed.

The relaxation mechanisms in pyrope

The full relaxation of the oxygen first neighbors is partially accommodated by the slight angular distortion (1°) of the central octahedron and the radial displacement of the Mg and Si second neighbors (Table 1). Rigid unit modes are forbidden in the garnet structure, and relaxation can only be achieved by the distortion of the polyhedra (Ungaretti et al. 1995). Our theoretical work shows that the MgO_8 dodecahedra connected to the central CrO_6 octahedron undergo a deformation, which leads to the lengthening of the average X1-O distance and to the distribution of the X1-O and X2-O distances. Although the Si-O distance is similar in pyrope and in the relaxed model for Cr-pyrope, the neighboring tetrahedra are also affected during relaxation. As shown on Figure 3, a tetrahedron shares one vertex (O1) with the Cr-centered octahedron, one edge (O1-O2) with an adjacent dodecahedron and one vertex (O3) with an adjacent dodecahedron directly connected to the octahedron. The rotation of the tetrahedra around the $\bar{4}$ axis can be described using the angle α (Born and Zemann 1964), defined as the smaller of the two angles formed between a given edge of the tetrahedron and a cell vector, where both are perpendicular to the fourfold axis. Our calculations show that α varies from 28.0° in pyrope to 30.1° in relaxed Cr-pyrope for the O1-O2 edge, but only to 28.3° for the O3-O13 edge. This indicates that the O1-O2 edge is more affected by the expansion of the octahedron, which induces a slight distortion of the tetrahedra connected to CrO_6. The values computed in this work for α provide local information on the changes in the relative size of the polyhedra around an isolated Cr^{3+}. Data on the evolution of α along solid solutions are not available for garnets with Mg^{2+} at the X site. However, a similar evolution has been shown in calcic garnets, with an average increase of α during the Fe substitution for Al and the Sc substitution for Fe (Quartieri et al. 2006).

The importance of structural relaxation during the Cr substitution for Al in pyrope likely arises from the energetic aspects of the process. DFT simulations give a relaxation energy (defined as the energy difference between non-relaxed and relaxed models) of +41 kJ/mol. Calculations demonstrate the stability of the relaxed structure, showing the major importance of the energetics of the chemical bonds with the nearest neighbors. The positive effect of pressure on chromium concentration in pyrope may arise from the compression of Cr-bearing Y sites, which will reduce the local stress resulting from the Cr substitution for Al. The combined approach presented in this study presents new perspectives for linking structural, electronic and energetic aspects of the relaxation around impurities in minerals.

ACKNOWLEDGMENTS

The theoretical part of this work was supported by the Institut du Développement et de Recherche en Informatique Scientifique under project 72015. A.J. thanks M. Blanchard for help with garnet composition. We thank S. Quartieri, M. Wildner, and an anonymous reviewer for their fruitful comments on this paper. This is IPGP Contribution no. 2341.

REFERENCES CITED

Allan, N.L., Du, Z., Lavrentiev, M.Y., Blundy, J.D., Purton, J.A., and van Westrenen, W. (2003) Atomistic simulation of mineral-melt trace-element partitioning. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 139, 93–111.

Amthauer, G. (1976) Kristallchemie und Farbe chromhaltiger Granate. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 126, 158–186.

Anderson, O.L. and Nafe, J.E. (1965) The bulk modulus-volume relationship for oxide compounds and related geophysical problems. Journal of Geophysical Research, 70, 3951–3963.

Born, L. and Zemann, J. (1964) Abstandsberechnungenung und gitterenergetische Berechnungen an Granaten. Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 10, 2–23.

Bosenick, A., Dove, M.T., and Geiger, C.A. (2000) Simulation studies on the pyrope-grossular garnet solid solution. Physics and Chemistry of Minerals, 27, 398–418.

Calas, G., Manceau, A., Novikoff, A., and Boukili, H. (1984) Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo-Formoso (Bahia, Brésil). Bulletin de Minéralogie, 107, 755–766.

Carson, J.W. and White, R.L. (1961) Zero-field splitting of the Cr^{3+} ground state in YGa and YAl garnet. Journal of Applied Physics, 21, 1787.

D'Arco, Ph., Freyria Fava, F., Dovesi, R., and Saunders, V.R. (1996) Structural and electronic properties of pyrope garnet ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$): An ab initio study. Journal of Physics: Condensed Matter, 8, 8815–8828.

Galoisy, L. (1996) Local vs. average structure around cations in minerals from spectroscopic and diffraction measurements. Physics and Chemistry of Minerals, 23, 217–225.

Gaudry, E., Cabaret, D., Sainctavit, Ph., Brouder, C., Mauri, F., Goulon, J., and Rogalev, A. (2005) Structural relaxations around Ti, Cr, and Fe impurities in α-Al_2O_3 probed by X-ray absorption near edge structure combined with first-principles calculations. Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 5467–5480.

Gaudry, E., Sainctavit, Ph., Juillot, F., Bondioli, F., Ohresser, Ph., and Letard, I. (2006) From the green color of eskolaite to the red color of ruby: An X-ray absorption spectroscopy study. Physics and Chemistry of Minerals, 32, 710–720.

Grütter, H., Latti, D., and Menzies, A. (2006) Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry. Journal of Petrology, 47, 801–820.

Hybertsen, M.S. and Louie, S.G. (1984) Nonlocal-density-functional approximation for exchange and correlation in semiconductors. Physical Review B, 30, 5777–5790.

Irifune, T., Ohtani, E., and Kumozawa, M. (1982) Stabiliy field of knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 27, 263–272.

Juhin, A., Calas, G., Cabaret, D., Galoisy, L., and Hazemann, J.L. (2007) Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$. Physical Review B, 76, 054105.

Klemme, S. (2004) The influence of Cr on the garnet-spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system MgO-Cr_2O_3-SiO_2 and thermodynamic modeling. Lithos, 77, 639–646.

Krause, M.O. and Oliver, J.H. (1979) Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several KLL Auger lines. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 8, 329–338.

Langer, K., Platonov, A.N., and Matsyuk, S.S. (2004) Local mean chromium-oxygen distances in Cr^{3+}-centered octahedra of natural grossular-uvarovite garnet solid solutions from electronic absorption spectra. Zeitschrift für Kristallographie, 219, 272–277.

Martins, J.L. and Zunger, A. (1984) Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. Physical Review B, 30, 6217–220.

Milman, V., Akhmatskaya, E.V., Nobes, R.H., Winkler, B., Pickard, C.J., and White, J.A. (2001) Systematic ab initio study of the compressibility of silicate garnets. Acta Crystallographica, B57, 163–177.

Moore, R.K. and White, W.B. (1972) Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets. Canadian Mineralogist, 11, 791–811.

Novak, G.A. and Gibbs, G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. American Mineralogist, 56, 791–825.
Oberti, R., Quartieri, S., Dalconi, M.C., Boscherini, F., Iezzi, G., Boiocchi, M., and Eeckhout, S.G. (2006) Site preference and local geometry of Sc in garnets: Part I. Multifarious mechanisms in the pyrope-grossular join. American Mineralogist, 91, 1230–1239.
Ottonello, G., Bokreta, M., and Sciuto, P.F. (1996) Parameterization of energy and interactions in garnets: End-member properties. American Mineralogist, 81, 429–447.
Pavese, A., Artioli, G., and Prencipe, M. (1995) X-ray single-crystal diffraction study of pyrope in the temperature range 30–973 K. American Mineralogist, 80, 457–464.
Pouchou, J.L. and Pichoir, F. (1985) "PAP" $\phi(\rho Z)$ procedure for improved quantitative microanalysis. In J.T. Armstrong, Ed., Microbeam Analysis 1985, p. 104–160. The 20th Annual Conference of the Microbeam Analysis Society, San Francisco Press, California.
Proux, O., Nassif, V., Prat, A., Ulrich, O., Lahera, E., Biquard, X., Menthonnex, J.J., and Hazemann, J.L. (2006) Feedback system of a liquid nitrogen cooled double-crystal monochromator: design and performances. Journal of Synchrotron Radiation, 13, 59–68.
Quartieri, S., Oberti, R., Boiocchi, M., Dalconi, M.C., Boscherini, F., Safonova, O., and Woodland, A.B. (2006) Site preference and local geometry of Sc in garnets: Part II. The crystal-chemistry of octahedral Sc in the andradite-$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ join. American Mineralogist, 91, 1240–1248.
Ravel, B. and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 12, 537–541.
Robinson, K., Gibbs, G.V., and Ribbe, P.H. (1971) Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. Science, 172, 567–570.
Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallographica, B25, 925–946.
Taillefumier, M., Cabaret, D., Flank, A.M., and Mauri, F. (2002) X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the *K* edge in diamond and α-quartz. Physical Review B, 66, 195107.
Taran, M.N., Langer, K., Platonov, A.N., and Indutny, V.V. (1994) Optical absorption investigation of Cr^{3+} ion-bearing minerals in the temperature range 77–797 K. Physics and Chemistry of Minerals, 21, 360–372.
Taran, M.N., Langer, K., Abs-Wurmbach, I., Frost, D.J., and Platonov, A.N. (2004) Local relaxation around $^{6}Cr^{3+}$ in synthetic pyrope-knorringite garnets, $^{8}Mg_3^{6}(Al_{1-x}Cr_x^{3+})_2^{4}Si_3O_{12}$, from electronic absorption spectra. Physics and Chemistry of Minerals, 31, 650–657.
Ungaretti, L., Leona, M., Merli, M., and Oberti, R. (1995) Non-ideal solid solutions in garnet: crystal-structure evidence and modeling. European Journal of Mineralogy, 7, 1299–1312.
Wang, L., Essene, E.J., and Zhang, Y. (1999) Mineral inclusions in pyrope crystals from Garnet Ridge, Arizona, U.S.A.: Implications for processes in the upper mantle. Contributions to Mineralogy and Petrology, 135, 164–178.
White, W.B. and Moore, R.K. (1972) Interpretation of the spin-allowed bands of Fe^{2+} in silicate garnets. American Mineralogist, 57, 1692–1710.
Wildner, M. and Andrut, M. (2001) The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites. Part II. Single crystal X-ray structures. American Mineralogist, 81, 429–447.
Winkler, B., Milman, V., Akhmatskaya, E.V., and Nobes, R.H. (2000) Bonding and dynamics of Mg in pyrope: a theoretical investigation. American Mineralogist, 85, 608–612.

Manuscript received October 16, 2007
Manuscript accepted December 18, 2007
Manuscript handled by Bryan Chakoumakos

5.1.3 Discussion sur la nature et les distances obtenues pour les deuxièmes et troisièmes voisins dans l'échantillon naturel

Les distances expérimentales Cr-Mg et Cr-Si (3.32 Å ± 0.05 Å) obtenues pour le pyrope chromifère naturel sont plus grandes que les distances théoriques, d'une part, et que les distances correspondantes dans la knorringite, d'autre part. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce désaccord. La première possibilité est liée au traitement et à l'analyse difficiles des spectres expérimentaux. La deuxième possibilité réside dans le fait que la structure du pôle pur est uniquement prédite et calculée, ce qui introduit une possible incertitude sur les distances interatomiques dans la knorringite.

Traitement des données EXAFS

Concernant les données expérimentales, il faut tout d'abord mentionner que l'extraction du signal EXAFS est délicate. Comme on le voit sur la figure 2 de la publication, le signal $k^3 \cdot \chi(k)$ n'est pas symétrique par rapport à 0 : dans le programme utilisé pour réaliser l'extraction, la fonction spline utilisée pour soustraire le fond ne permet d'extraire un signal symétrique à faible k, alors qu'à grand k, l'extraction semble meilleure. La fonction semble contrainte par la présence de la double structure entre 4 et 5 $Å^{-1}$. Malgré les degrés de contrainte (ou de liberté) pouvant être imposés à la spline, une meilleure extraction n'a pas pu être obtenue. Un essai réalisé avec un autre programme (XAFS) a donné les mêmes résultats. Par ailleurs, le faible domaine en k considéré (3.7 - 10.2 $Å^{-1}$) est dû à la présence de "glitches" ne pouvant être corrigés sans dégrader le signal. L'intensité du deuxième pic visible sur la transformée de Fourier est faible, bien qu'il contienne les contributions des chemins de diffusion simple des six deuxièmes voisins (mélange de Mg, Fe, Ca et Mn), des six troisièmes voisins (Si) mais aussi des six O suivants. Par conséquent, le nombre de variables indépendantes étant réduit, ce deuxième pic n'a pas pu être fitté séparément de manière à identifier de façon non-ambigüe la nature des deuxièmes voisins. Des fits incluant aussi le premier pic (R = 1.1 - 3.5 Å) ont été réalisés avec différentes natures de deuxièmes voisins. Le meilleur a été obtenu pour une couche composée de 6 Mg, ce qui est en accord avec la proportion majoritaire de cet élément en deuxièmes voisins. Ainsi, il est probable que les distances deuxièmes et troisièmes voisins obtenues par ajustement FEFF sont relativement imprécises à cause de la qualité des données, de leur traitement difficile mais aussi de la complexité cristallochimique de l'échantillon naturel. Nous avons par la suite enregistré des spectres EXAFS sur un échantillon monocristallin de pyrope chromifère synthétique, prêté par Pr C. Geiger de l'Université de Kiel, de taille voisine de 300 μm × 300 μm et de composition $Mg_{2.98}Al_{1.93}Cr_{0.041.97}Si_{3.03}O_{12}$ [52]. Malheureusement, nous avons constaté que le faisceau, bien que focalisé sur l'échantillon avant seuil, sortait de l'échantillon entre le début et la fin de l'enregistrement. D'autres expériences, utilisant un faisceau microfocalisé, semblent donc nécessaires pour obtenir les distances correctes Cr-Mg et Cr-Si dans le pyrope substitué. Pour déterminer la nature des deuxièmes voisins dans une solution solide complexe de grenats, telle que l'échantillon naturel considéré ici, nous allons voir dans le paragraphe suivant ainsi que dans la partie 3 de ce manuscrit qu'une perspective réside dans l'identification des structures dues aux deuxièmes voisins dans le spectre XANES.

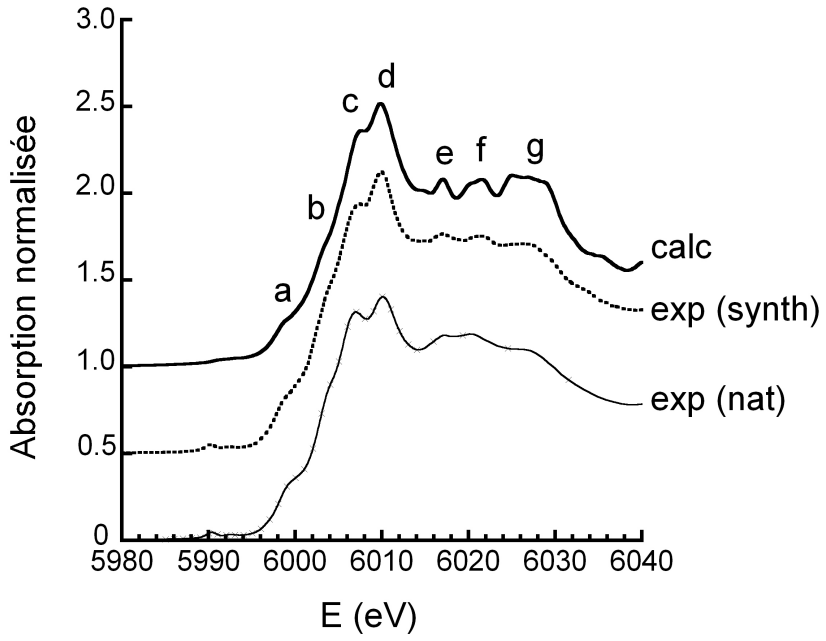

Figure 5.2: Comparaison entre le spectre XANES calculé et les spectres expérimentaux enregistrés pour un pyrope synthétique et un pyrope naturel.

5.1.4 Comparaison entre les spectres XANES d'un pyrope synthétique et d'un pyrope naturel

La figure 5.2 présente le spectre XANES enregistré pour le pyrope naturel de composition $(Mg_{2.14}Fe_{0.52}Ca_{0.31}Mn_{0.03})_{3.00}(Al_{1.91}Cr_{0.12}Fe_{0.06})_{2.09}Si_{2.95}O_{12}$ et celui obtenu pour le pyrope synthétique de composition $Mg_{2.98}(Al_{1.93}Cr_{0.04})_{1.97}Si_{3.03}O_{12}$ (postérieurement à la publication de l'article). Les différences se situent principalement au niveau des pics c, d et f. Le rapport d'intensité $R=\frac{I(c)}{I(d)}$ entre les structures c et d (observées à 6007 eV et 6010 eV environ) est plus faible pour l'échantillon synthétique que pour le naturel. La position des pics est semblable sur les deux spectres, exceptée celle du pic f, qui est décalé de 1 eV vers les faibles énergies pour le pyrope naturel. Les différences observées révèlent donc une modification de l'environnement local du Cr entre les deux échantillons. Par ailleurs, la comparaison entre les deux spectres expérimentaux et le spectre calculé pour le modèle théorique de composition $Mg_3Al_{1.87}Cr_{0.13}Si_3O_{12}$ montre que ce dernier est en meilleur accord avec le spectre de l'échantillon synthétique. Pour le spectre calculé, le rapport d'intensité R entre les pics c et d, ainsi que la position de la structure f (relativement à celle de e) sont en effet plus proches de ceux observés pour le pyrope synthétique que pour l'échantillon naturel. La composition du modèle structural théorique se rapprochant plus de celle du synthétique, le meilleur accord obtenu semble donc logique. Nous pouvons donc conclure que les structures c, d et f, visibles sur le spectre XANES, sont sensibles au désordre cationique dans l'échantillon. En particulier, étant donnée la composition des échantillons, les cations divalents, qui sont les deuxièmes voisins du Cr, pourraient exercer une influence privilégiée. Cette idée sera plus largement discutée dans la partie 3 (chapitre 9).

Précisions sur la structure prédite de la knorringite

Il faut rappeler que le pôle pur $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ (knorringite) n'existe pas à l'état naturel : on le trouve sous forme de solutions solides contenant une proportion voisine de 50 % de knorringite

[65]. [1] Il est néanmoins possible d'en effectuer la synthèse, mais des conditions de pression et de température élevées sont nécessaires [65, 105], tandis que les quantités obtenues n'excèdent pas quelques milligrammes. Ceci explique le fait que la structure de la knorringite n'ait pas été encore affinée. Néanmoins, le paramètre de maille ainsi que la position générale des O ont été interpolés à partir de lois linéaires qui les relient aux rayons ioniques des cations Mg^{2+}, Cr^{3+} et Si^{4+}. Ces lois ont été ajustées sur des échantillons naturels contenant une proportion variable de knorringite [88]. Dans la publication, nous avons discuté la relaxation structurale dans le pyrope en considérant que la knorringite a la structure prédite précédente. Celle-ci est en effet proche de la structure calculée plus récemment par une procédure d'affinement des distances interatomiques utilisant une méthode des moindre carrés [92]. En revanche, elle s'avère assez différente de la structure déterminée par des calculs utilisant la DFT [82]. En particulier, la distance Cr-O *ab initio* est évaluée à 1.976 Å, une valeur plus grande que celle déterminée par les deux autres études (1.96 Å). Ainsi, il s'avère crucial de déterminer la structure cristallographique du pôle pur knorringite, afin de pouvoir rediscuter la relaxation structurale dans $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} en cas de désaccord éventuel avec la structure prédite.

5.2 Structure du pôle pur $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$

Cette section est dédiée à la structure de la knorringite. Trois échantillons (*knor1*, *knor2*, *knor3*) ont été synthétisés en presse multi-enclumes au Bayerisches GeoInstitut (Bayreuth, Allemagne), dans des conditions de pression et de température voisines de P = 11 GPa et T = 1500 °C, selon la méthode décrite dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Je présente dans un premier temps l'acquisition des données de diffraction des rayons X et les résultats de l'affinement Rietveld. Parallèlement, nous avons utilisé la spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr afin de confirmer les distances obtenues. La structure affinée est ensuite comparée à celles d'autres grenats chromifères, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$, synthétisés à des pression respectives de P = 1 GPa, 2 GPa et 6 GPa [5, 39]. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un manuscrit en préparation.

Dans un deuxième temps, on compare de façon précise la structure affinée de la knorringite à celles prédite et calculée par les Ref. [82], [88], et [92]. Nos résultats montrent un bon accord général avec les structures des Ref. [88] et [92], que nous avons utilisées pour discuter la relaxation structurale dans $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}. Les investigations menées sur la knorringite synthétique ne modifient donc pas les conclusions énoncées dans la publication concernant la relaxation structurale autour du Cr dans le pyrope.

5.2.1 Affinement Rietveld de la structure de la knorringite synthétique

Difficultés liées à l'acquisition des données de diffraction des rayons X

L'acquisition de diffractogrammes de très bonne qualité, en vue de l'affinement Rietveld de la knorringite, s'est avérée délicate. La raison principale de ces difficultés est la faible quantité de matière synthétisée (environ 15 mg par synthèse), ce qui a nécessité de choisir des conditions expérimentales adéquates. Tout d'abord, nous avons enregistré un diagramme de poudre sur le diffractomètre de l'IMPMC utilisant une source au Cu. Pour chaque échantillon, une quantité voisine de quelques milligrammes a été déposée sur une plaque de Si. Les données ont été enregistrées en fentes variables entre 10 et 120° 2θ, de façon à avoir une surface irradiée constante

1. La proportion maximale connue est 66.4 % molaire [113].

de 5 mm, puis corrigées avec le logiciel HIGHSCORE de façon à obtenir le diagramme en fentes fixes. Les phases principales identifiées dans chacun des échantillons sont les suivantes :

- *knor1* : la knorringite est la phase majoritaire, obtenue avec une faible proportion d'eskolaïte.
- *knor2* et *knor3* : la knorringite est la phase majoritaire, obtenue avec une faible proportion d'eskolaïte et des traces de stishovite.

La raie la plus intense de l'eskolaïte est visible à 33.6° 2θ, tandis que celle de la stishovite se trouve à 30.2 ° 2θ.

L'affinement Rietveld des données obtenues pour l'échantillon *knor3*, réalisé avec le programme XND, a donné une structure incorrecte (en particulier, une distance Cr-O voisine de 1.92 Å). Ceci peut s'expliquer par le fait que, étant donnée la faible quantité de l'échantillon déposée, les rayons X touchent la plaque de Si à partir d'un certain angle θ, à partir duquel le volume irradié ne peut plus être considéré comme constant. Les intensité relatives des raies étant incorrectes sur le domaine en 2θ, l'affinement donne une structure fausse, ce qui souligne la nécessité d'acquérir des données de très bonne qualité, notamment sur les intensités des pics de diffraction.

Dans un deuxième temps, nous avons enregistré un diffractogramme pour l'échantillon *knor2* monté en capillaire placé sur une tête goniométrique en rotation par rapport au faisceau. La figure 5.3 montre la comparaison entre celui-ci et le diffractogramme précédent, pour une partie du domaine en 2θ (enregistré jusqu'à 120° (2θ)). L'intensité de la raie la plus intense, à 30.8° (2θ), a été normalisée à 100 dans les deux cas. Comme les deux échantillons sont différents (bien que synthétisés dans des conditions voisines), la comparaison porte sur les raies les plus intenses de la phase majoritaire, la knorringite, marquées de (*). Les intensités relatives des raies sont différentes d'un diffractogramme à l'autre : par exemple, la raie à 36.3° (2θ) a une intensité de 44 sur le premier diagramme, alors qu'elle est voisine de 51 sur le deuxième. Le rapport signal / bruit pour le diagramme enregistré en capillaire, malgré un temps d'acquisition important (3×40 h), est moins bon que pour celui enregistré sur la plaque de Si (2×24 h). Il y a par ailleurs une micro-pollution de l'échantillon par une phase dont une raie est visible à 33.0° (2θ), mais dont la nature n'a pu être déterminée. Enfin, on observe entre les deux diagrammes un léger décalage des raies (de l'ordre de quelques centièmes de ° (2θ)), qui s'accentue à grand θ. On comprend donc d'une part la difficulté de réaliser des corrections empiriques sur le diagramme enregistré sur plaque de Si, dans le but d'exploiter le diagramme présentant le meilleur rapport signal/bruit, et d'autre part l'impossibilité d'exploiter le diagramme enregistré en capillaire à cause de cette micro-pollution.

Dans un troisième temps, nous avons enregistré un diagramme de l'échantillon *knor2*, dont quelques grains sont déposés dans une cellule à enclumes diamants (CED), sur la ligne ID27 de l'ESRF. L'avantage principal est la brillance du faisceau synchrotron, qui permet d'obtenir un bon rapport signal/bruit. En revanche, dans cette configuration, l'échantillon est fixe par rapport au faisceau, dont la taille est très petite (environ 5μm × 5μm). Le diagramme, obtenu par intégration de l'enregistrement réalisé sur la plaque image positionnée après l'échantillon, est présenté sur la figure 5.3. On constate d'une part que les intensités relatives sont très différentes de celles obtenues pour les deux autres diagrammes. Leur rapport est également affecté par l'angle de tilt, par rapport au plan perpendiculaire au faisceau, imposé à la CED. Ceci est probablement lié à la petite taille du faisceau et au fait que l'échantillon n'est pas en rotation, ce qui ne permet pas d'avoir la même statistique de grains. D'autre part, les raies sont de façon assez surprenante très larges. Nous concluons donc que cette configuration expérimentale, en dépit d'un rapport signal/bruit très bon, ne nous permet pas d'obtenir ici une résolution

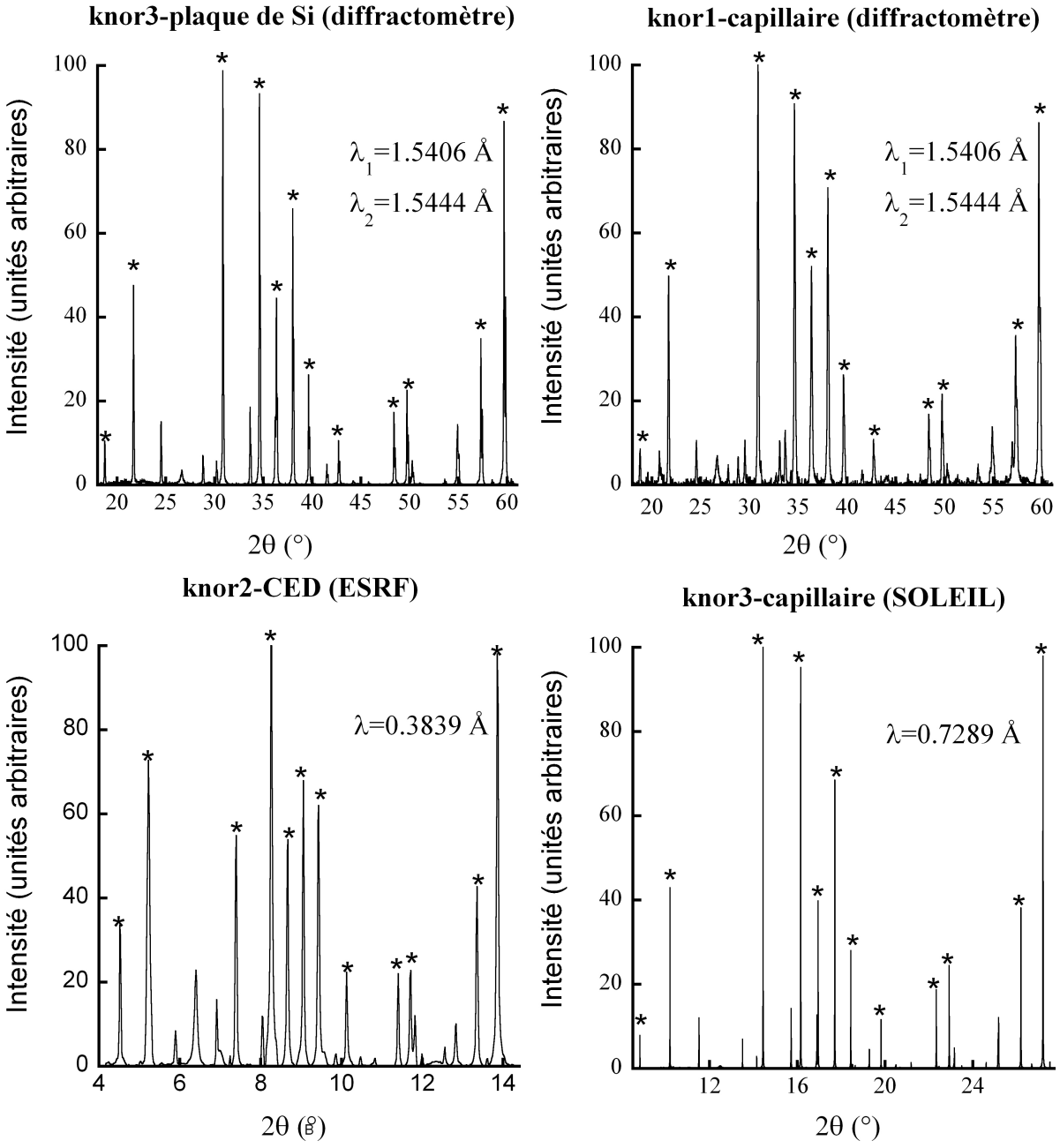

Figure 5.3: Portions des diffractogrammes de la knorringite synthétique, enregistrés dans quatre configurations expérimentales différentes. Les raies marquées de (*) sont les plus intenses de la knorringite, qui est la phase majoritaire.

suffisante et des intensités relatives de raies fiables.

Dans un dernier temps, nous avons enregistré un diagramme sur la ligne CRISTAL de SOLEIL pour l'échantillon *knor3*, monté dans un capillaire en rotation. La largeur des raies est inférieure à 0.02° (2θ) et le rapport signal/bruit est excellent (voir figure 5.3). On constate enfin que les intensités relatives des raies de la knorringite sont différentes de celles observées pour le deuxième diagramme, également enregistré en capillaire. L'affinement Rietveld a donc été réalisé à partir de ces données. La difficulté principale rencontrée a résidé dans la simulation des profils de raies. Les résultats obtenus font l'objet d'un manuscrit en préparation, reproduit ci-après. Nous précisons que dans celui-ci, les échantillons *knor2* et *knor3* sont appelés respectivement *Kn-1* et *Kn-2*.

Manuscrit en préparation

Crystal structure of synthetic $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, the high-pressure Cr end-member of the knorringite-pyrope garnet series : Rietveld refinement and EXAFS analysis.

Amélie Juhin [1], Guillaume Morin [1], Erik Elkaim [2], Dan J. Frost [3], Farid Juillot [1], Georges Calas [1]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, UMR CNRS 7590 / Université Paris 6 / Université Paris 7 / IPGP - 140 rue de Lourmel 75015 Paris, France

[2] Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin - BP 48 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[3] Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth D-95440 Bayreuth, Germany

ABSTRACT

Knorringite, the Cr-end-member of the pyrope garnet series (Nixon et al. 1968), often occur in high proportions in kimberlite garnets and is thus used for tracing high-pressure deep-earth conditions favorable to the formation of diamonds, in which knorringite-rich garnet can occur as inclusions. However, although the synthesis of knorringite is reported in the literature (Ringwood 1977; Irifune et al. 1982; Taran et al. 2004), the structure of the pure end-member has not been yet determined from experimental data. In this study, the crystal structure of knorringite, $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$, has been refined from high resolution synchrotron X-ray powder diffraction data recorded under ambient conditions on a polycrystalline sample synthesized at 12 GPa in a multi-anvil apparatus. The structure is cubic, space group *Ia-3d*, a = 11.5935(1), V = 1558.27(4) Å^3, d_{calc} = 3.97 g.cm^{-3}. The Cr-O distance of 1.957(2) Å is consistent with EXAFS results on the same sample. This short distance indicates a substantial compression of the CrO_6 octahedron, compared to ambient pressure Cr^{3+}-minerals such as uvarovite (<Cr-O> = 1.99 Å, Andrut and Wildner 2002). Our experimental results thus confirm early empirical predictions based on series of high-pressure Cr-garnet end-members (Fursenko 1981), showing that the values of the Cr-O distance and the Cr-O-Si angle decrease with the augmentation of pressure and with the diminution of the size of the divalent cation.

INTRODUCTION

Knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, the Cr-end-member of the pyrope garnet series, is an important component of garnets in deeper parts of the upper mantle (Irifune et al. 1982). It often occurs in high proportions in kimberlite garnets: thus, the Cr-concentration is used for tracing high-pressure deep-earth conditions favorable to the formation of diamonds, in which knorringite-rich garnet can occur as inclusions. The highest knorringite content known so far for natural garnets inclusions in diamonds from kimberlites is 66.4 mole % (Stachel and Harris 1997). However, the structure of the knorringite end-member has not been still refined. It has been predicted from the structure of natural garnets using empirical laws involving the radii of the cations (Novak and Gibbs. 1971) and by performing least-square refinement of the interatomic distances (Ottonello et al. 1996). Even more recently, first-principles calculations based on Density Functional Theory have been performed (Milman et al. 2001), but the theoretical structure is in disagreement with the predictions. In particular, the calculated Cr-O distance (1.976 Å) is larger than the two predicted ones (1.958 Å and 1.960 Å).

The remaining uncertainty on the structure of knorringite certainly prevents to complete the investigation of the thermodynamical and structural properties associated with the incorporation of chromium in garnets. For example, the Cr-O distance in Cr-containing pyrope was found to be 1.96 Å (Juhin et al, 2008), but the extension of the structural relaxation (identified as a partial or full process) depends on the Cr-O distance taken for the knorringite end-member.

The synthesis of knorringite is reported by several studies (Ringwood 1977; Irifune et al. 1982; Taran et al. 2004). The space group (*Ia-3d*) and the lattice parameter (11.600(1) Å, Ringwood 1977; 11.596(1) Å, Irifune et al. 1982) have been determined from X-ray diffraction data, but the crystal structure has not been still refined. In this study, we report new results on the crystal structure of knorringite, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ obtained from high resolution synchrotron X-ray powder diffraction data on a synthetic sample. The sample was synthesized in a multi-anvil apparatus at P = 12 GPa and T = 1500°C. The Rietveld refined distances are compared to those obtained from Extended X-ay Absorption Fine Structure (EXAFS) measurements performed at the Cr K-edge on the same sample. Finally, the crystal structure of $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ is compared to that of other Cr-garnet end-members, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL

High-pressure synthesis

Starting materials were stoechiometric mixtures of dried MgO, Cr_2O_3 and noncrystalline SiO_2. The starting mixtures plus 1 µL of water were encapsulated in Re capsules, which were enclosed in the high-pressure cell of an octahedral multianvil apparatus. The two synthesis runs were performed at the Bayerisches Geoinstitut (University of Bayreuth, Germany), using a 1000-ton press and a 14M sample assembly of tungsten carbide anvils. The samples were heated using a $LaCrO_3$ furnace and the temperature was controlled to ± 1°C using a $W_{97}Re_3$ / $W_{75}Re_{25}$ thermocouple. Run conditions, which are reported in Table 1, are close to those of Taran et al. (2004). The experimental calibrated pressures are given ± 0.3 GPa. The samples were quenched by switching off the power to the furnace, with of quench rate > 200 °C.s^{-1}. The run products were examined under a binocular microscope. In order to get a rough estimate of their composition, powder x-ray diffraction patterns were recorded using a Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer with CuKα radiation. In both samples referred to as *Kn-1* and *Kn-2*, knorringite was found to be the major phase, associated to a small (similar) amount of eskolaïte (α-Cr_2O_3) and to traces of stishovite (SiO_2).

X-ray powder diffraction using synchrotron radiation

A high-resolution x-ray powder diffraction-pattern of the synthetic *Kn-1* sample was recorded in 3 h in transmission Debye-Scherrer geometry at the CRISTAL undulator beamline at the SOLEIL synchrotron facility, Saclay, France. Approximately 10 mg of sample were mounted in a rotating silica capillary 300 µm in diameter. The pattern was recorded within the 6 – 60 °2θ range with a wavelength of 0.7285 Å. The diffracted beam was collected using a Ge(111) analyser leading to an instrumental peak width lower than 0.02° 2θ which was evaluated by recording a few Bragg peaks of the LaB_6 powder diffraction standard.

EXAFS experiments

Approximately 10 mg of sample *Kn-2* were finely grinded together with cellulose, in order to make a pellet. Two Cr K-edge X-ray Absorption spectra were collected at room temperature on beamline BM30b (FAME), at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) operated at 6 GeV. Calibration was made with respect to the first inflection point in a Cr metal foil (5989 eV). The data were recorded using the fluorescence mode with a Si (220) double crystal and a Canberra 30-element Ge detector (Proux et al. 2006), with a spacing of 0.5 eV and of 0.05 Å^{-1} respectively in the XANES and EXAFS regions.

EXAFS data were corrected for self-absorption and extracted using the XAFS program (Winterer 1997). Radial distribution functions around the Cr absorber were obtained by calculating the Fourier transform (FT) of the $k^3\chi(k)$ EXAFS function using a Kaiser–Bessel window within the 2–15 $Å^{-1}$ *k*-range with a Bessel weight of 2.5. Least-squares fitting of the unfiltered $k^3\chi(k)$ functions was performed with the planewave formalism, using a Levenberg–Marquard minimization algorithm. Theoretical phase-shift and amplitude functions employed in this fitting procedure were calculated with the curved-wave formalism using the FEFF 8 code (Ankudinov et al. 1998) and the knorringite predicted structure (Novak and Gibbs 1971).The fit quality was estimated using a reduced χ^2 of the following form:

$\chi^2_{FT} = \frac{N_{ind}}{n(N_{ind} - p)} \sum_{i=1}^{n} (\|FT\|_{\exp_i} - \|FT\|_{calc_i})^2$, where N_{ind} is the number of independent parameters ($N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi}$), *p* the number of free fit parameters, *n* the number of data points fitted, and $\|FT\|_{\exp}$ and $\|FT\|_{calc}$ the experimental and theoretical Fourier transform magnitude within the [0.5-6 Å] *R*-range of the k^3-weighted EXAFS signal. The number of allowable independent parameters is 45, and our fit included at most 15 variable parameters.

RESULTS AND DISCUSSION

Structure refinement

The structure was Rietveld refined from the experimental synchrotron X-ray powder-diffraction pattern in the range 6-60° 2θ, using the program XND (Berar and Baldinozzi 1998). Absorption for Debye Scherrer geometry (Rouse et al. 1970) was negligible for $\mu r = 0.3$ cm^{-1} (assuming that the apparent density of the powder would be half that of the mineral). Scale factors, cell parameters and width and shape parameters of pseudo-Voigt line-profile functions were refined for knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, eskolaite α-Cr_2O_3 and stishovite SiO_2. Atom parameters of these two latter phases were kept fixed to the literature values (Newnham and deHaan 1962; Ross et al. 1990). Indeed, quantitative analysis derived from scale factor values, using the classical method without internal standard (Bish and Post 1989) indicated that eskolaite and stishovite weight fraction in the sample were 10 ± 2 wt% and ~1 wt%, respectively. For knorringite, all atom positions and displacement parameters were refined, together with site occupancies of the cations, using the predicted structure (Novak and Gibbs 1971) as starting model. About 174 Bragg reflections from knorringite were fit in the 6–60° 2θ range and the R_{wp} parameter for the pattern and the R_{Bragg} parameter for knorringite reached final values of 0.125 and 0.037, respectively (Table 2). Final atom positions, displacement parameters, and site occupancies are reported in Table 3.

The Rietveld refined interatomic distances are similar to those determined from predictions based on least-square refinement procedure in a series of natural samples (Novak and Gibbs 1971; Ottonello et al. 1996): in particular, the Rietveld refined Cr-O distance is equal to 1.957(2) Å, close to the respective values of 1.958 Å and 1.960 Å predicted by these authors. However, it is significantly shorter than the Cr-O distance derived from first-principles calculation (1.976 Å, Milman et al. 2001). The Cr-Mg / Cr-Si distance (3.240 (2) Å) determined from the present Rietveld analysis is close to both the distances predicted by Novak and Gibbs (1971) and Ottonello et al. (1996), i.e. 3.253 Å and 3.243 Å, respectively, and the theoretical one derived from first-principles calculation (3.255 Å).

EXAFS experiments

Chromium K-edge k^3-weighted EXAFS signal for the synthetic sample is shown in Fig. 2a, and the corresponding Fourier transform is displayed in Fig. 2b. Table 5 lists the results of the fit performed on the $k^3\chi(k)$ EXAFS data. The first neighbor contribution was fitted with 4.8 oxygen atoms at 1.96 ± 0.02 Å, which corresponds to the Cr-O distance in knorringite, in good agreement with the refined one. No attempt was made to fit it with an additional contribution of the Cr-O scattering paths in eskolaïte, because of the low proportion of this minority phase in the synthetic samples. Moreover, the Cr-O mean distance in eskolaïte (1.99 Å) is too close to that in knorringite to be resolved by EXAFS analysis.

The second peak observed in the Fourier transform (Fig. 2b) between 2.1-3.5 Å is due to a mixed contribution of Cr-Si/Cr-Mg single scattering paths in knorringite and Cr-Cr paths in eskolaïte. The fitted Cr-Si/Cr-Mg distance is 3.25 Å ± 0.04 Å, which is in good agreement with the value obtained by Rietveld refinement. The Cr-Cr distances in eskolaïte were fit to 2.94 Å ± 0.04 Å and 3.69 Å ± 0.04 Å, which are larger than those derived from the structure refinement by Newnham and deHaan (1962), i.e., 2.89 Å and 3.65 Å, respectively. This discrepancy, and the fact that the number of neighbors obtained by our EXAFS analysis is underestimated in both structures, can be likely explained by the significant overlap of the different contributions. The third peak observed on the Fourier transform between 4.1-5.3 Å is due to Cr-Cr and Cr-Si/Cr-Mg pair correlations in knorringite, at 5.01 ± 0.04 Å and 5.23 ± 0.04 Å, respectively. The fit distances are again similar to the refined ones (5.020(2) Å and 5.225(2) Å). Thus, we can conclude that the results of our EXAFS experiments are consistent with the interatomic distances obtained from Rietveld refinement of knorringite.

Comparison between the crystal structure of high-pressure Cr-garnet end-members

The most common Cr-garnet end-member is uvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, which can be synthesised at ambient pressure (Andrut and Wildner 2002). Apart from $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, which can be obtained above approximately P=11 GPa (Irifune et al. 1982), two other Cr-garnet end-members, $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$, were obtained from synthesis runs performed at high pressure (respectively, above P=2 GPa

and 6 GPa, Fursenko 1981). The necessity to increase the synthesis pressure seems to be related to the decrease of the ionic radius of the dodecahedral divalent cation ($r(Ca^{2+})$ =1.12 Å, $r(Mn^{2+})$ =0.96 Å, $r(Fe^{2+})$ =0.92 Å and $r(Mg^{2+})$ =0.89 Å) (Fursenko 1981). Although the crystal structures of $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$ have not been yet refined, they have been predicted (Novak and Gibbs 1971; Ottonello et al. 1996). The respective lattice parameters are in good agreement with the values measured from X-ray powder diffraction data (Fursenko 1981). As in the case of knorringite, the predicted structures are similar to the one we obtained in the present work by Rietveld refinement, we can infer that the predictions made on the structures of $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$ also yield valuable information. Therefore, we used the predicted structures given by Ottonello et al. (1996) for these two garnets and the refined structures of $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (Andrut and Wildner 2002) and $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ to better understand the effect of pressure on structural changes in these garnet series. The evolution of the Cr-O distance and the Cr-O-Si angle, together with the minimum pressure of synthesis, is plotted in Figures 3a and 3b, respectively. The Cr-O distance decreases when the synthesis pressure increases, showing a significant compression of the CrO_6 octahedron. Additionally, the Cr-O-Si angle decreases by 3.7 % from uvarovite to knorringite, while in the mean time, the Si-O distance decreases by 1.5 % (<Si-O>= 1.6447 Å in $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ vs <Si-O>= 1.620 Å in $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$). This confirms that the compression of the garnet structure is achieved by the rotation of the SiO_4 tetrahedra, rather than by their deformation (Ungaretti et al. 1995).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are very grateful to G. Gudfinnsson for help in the preparation of the high-pressure synthesis runs. These experiments were performed at the Bayerisches Geoinstitut under the EU "Research Infrastructures: Transnational Access" Programme (Contract No. 505320 (RITA) - High Pressure).

REFERENCES

Andrut, M. and Wildner M. (2002) The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites. Part III. Application of the superposition model of crystal fields with a characterization of synthetic cubic uvarovite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, 595-608.

Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J. and Conradson S. D. (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B* 58, 7565–7576.

Berar J.F. and Baldinozzi G. (1998) XND code: From X-ray laboratory data to incommensurately modulated phases. Rietveld modelling of complex materials. *International Union of Crystallography- Commission for Powder Diffraction Newsletter* 20, 3-5.

Bish D.L. and Post J.E. (1989) Modern Powder Diffraction, *Reviews in Mineralogy* , vol. 20 , D.L. Bish and J.E. Post, editors, Mineralogical Society of America.

Brown, I.D. and Altermatt, D. (1985) Bond-Valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica* B41, 244-247.

Fursenko, B. A. (1981) Synthesis of new high pressure garnets: $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$. *Bulletin de Minéralogie*, 104, 418-422

Irifune, T., Ohtani, E., and Kumozawa, M. (1982) Stabiliy field of knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 27, 263-272.

Juhin, A., Calas, G., Cabaret, D., Galoisy, L., and Hazemann, J.L. (2008) Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in pyrope garnet. *American Mineralogist*, 93, 800-805. Milman, V., Akhmatskaya, E. E., Nobes, R. H., Winkler, B., Pickard, C. J., and White, J. A. (2001) Systemetic *ab initio* study of the compressibility of silicate garnets, *Acta Crystallographica* B57, 163-177.

Newnham, R.E. and deHaan, Y.M. (1962) Refinement of the α-Al_2O_3,Ti_2O_3,V_2O_3 and Cr_2O_3 structures. *Zeitschrift für Kristallographie*. 117, 235-237.

Nixon P.H., Hornung G. (1968) A new chromium garnet end member, knorringite, from kimberlite. *American Mineralogist*, 53, 1833-1840.

Novak, G. A. and Gibbs, G. V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. *American Mineralogist*, 56, 791-825.

Ottonello, G., Bokreta, M. and Sciuto, P.F. (1996) Parametrization of energy and interaction in garnets : end-member properties. *American Mineralogist*, 81, 429-447.

Proux O., Nassif V., Prat A., Ulrich O., Lahera E., Biquard X., Menthonnex J.J., and Hazemann J.L. (2006) Feedback system of a liquid nitrogen cooled double-crystal monochromator: design and performances. *Journal of Synchrotron Radiation*, 13, 59-68.

Ringwood, A. E. (1977) Synthesis of pyrope-knorringite solid solution series. *Earth and Planetary Scuence Letters*, 36, 443-448.

Ross N.L., Shu J-F., Hazen R.M., Gasparik T. (1990) High-pressure crystal chemistry of stishovite. American Mineralogist 75, 739–747.

Rouse, K.D., Cooper, M.J., York, E.J. and Chakera, A. (1970) Absorption correction for neutron diffraction. *Acta Crystallographica* A26, 682-691.

Stachel T., Harris J.W. (1997) Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) - a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127, 336-352.

Taran, M.N., Langer, K., Abs-Wurmbach, I., Frost, D.J., and Platonov, A.N. (2004) Local relaxation around $^{[6]}Cr^{3+}$ in synthetic pyrope-knorringite garnets, $^{[8]}Mg_3{}^{[6]}(Al_{1-x}Cr_x{}^{3+})_2{}^{[4]}Si_3O_{12}$, from electronic absorption spectra. *Physics and Chemistry of Minerals,* 31, 650-657.

Ungaretti, L., Leona, M., Merli, M., and Oberti, R. (1995) Non-ideal solid solutions in garnet: crystal-structure evidence and modeling. European Journal of Mineralogy, 7, 1299-1312.

Winterer M. (1997) XAFS—a data analysis program for materials science. *Journal de Physique IV,* 7, 243–244.

FIGURES AND TABLES

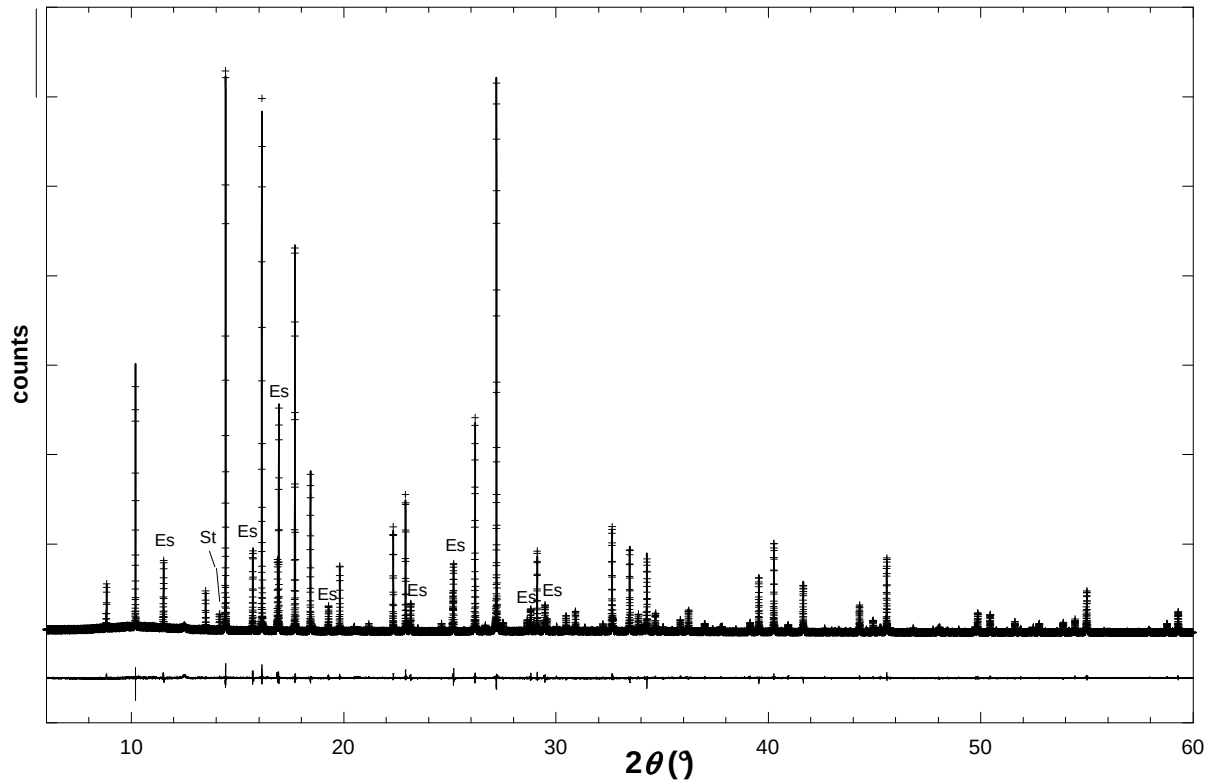

Figure 1. Rietveld refinement of the X-ray powder pattern of the knorringite sample. Experimental data (crosses), calculated (solid line), difference (thin solid lines). The main Bragg reflections of the eskolaite (Es) and stishovite (St) mineral impurities are indicated.

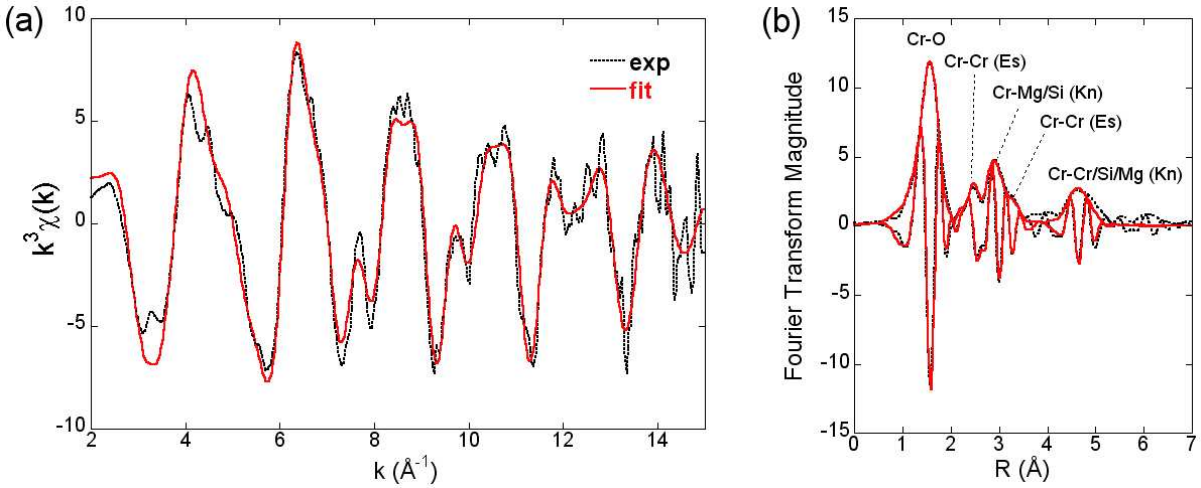

Figure 2. Cr K-edge unfiltered EXAFS data recorded at 293 K for synthetic knorringite sample: (a) k^3-weighted EXAFS, and (b) its corresponding Fourier transforms (FT), including the magnitude and imaginary part of the FT. Experimental and calculated curves are displayed as dashed and solid lines, respectively. All fit parameters are provided in Table 5.

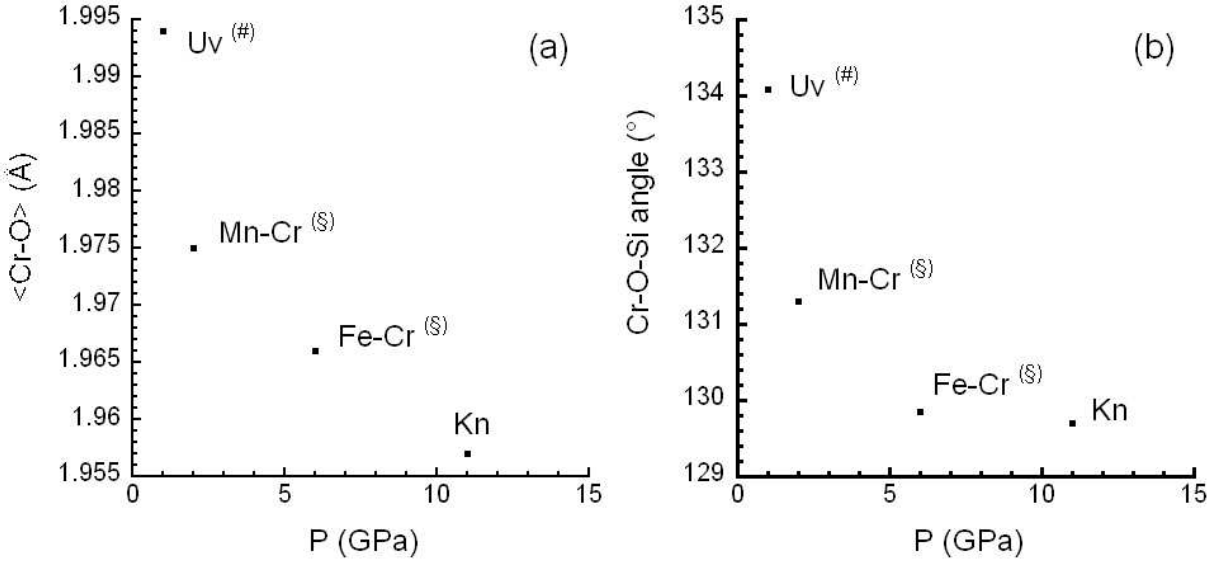

Figure 3. (a) Dependence of <Cr-O> distance (Å) vs minimum pressure of synthesis (GPa) for Cr-garnet end members. (b) Dependence of Cr-O-Si angle (°) vs pressure of synthesis (GPa). Uv: $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, Mn-Cr: $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$, Fe-Cr: $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ and Kn: $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$. # : Andrut and Wildner (2002), § : calculated from Ottonello et al (1996).

Table 1. Conditions and results of high-pressure multianvil runs. The following abbreviations are used : Kn : knorringite, Es : eskolaïte, St : stishovite. The run numbers are those of the diary of the Bayerisches Geoinstitut.

Run n°	label	P (GPa)	T (°C)	Duration (h)	Appearance	Phases
H2732	*Kn-1*	11	1500	5	Dark green	Kn + Es (+St)
H2733	*Kn-2*	14	1600	6	Dark green	Kn + Es (+St)

Table 2. Structure-refinement parameters for knorringite

Formula	$Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$
Formula weight (g/mol)	453.21
No. of structural formula in cell unit	8
Space group	*I a -3 d*
a (Å)	11.5935(1)
Unit-cell volume, V ($Å^3$)	1558.37(4)
Temperature	Ambient
Wavelength (Å)	0.7285
Step increment (2θ)	0.0015
Geometry	Debye-Scherrer
Background	Spline
Profile function	pseudo-Voigt
Pattern range (2θ)	6 - 60
Number of reflections	174
Refined parameters	21
Rwp (%) overall	12.4
Rp (%) overall	8.6
Goodness of fit overall	1.11
R_{Bragg} (%)	3.7

Table 3. Atomic parameters for knorringite: fractional coordinates, isotropic Debye-Waller factor (B_{iso}), occupancy factor (Occ) and site multiplicity (Mult). Standard deviations on the last digit are under brackets.

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{iso} ($Å^2$)	Occ	Mult
Mg^{2+}	1/8	0	1/4	1.00(8)	1.03(1)	24
Cr^{3+}	0	0	0	0.31(3)	0.93(1)	16
Si^{4+}	3/4	0	1/4	0.64(6)	1.03(1)	24
O^{2-}	0.0345(2)	0.0517(2)	0.6569(2)	0.76(6)	1	96

Table 4. Selected distances (Å) and angles (°) in $CrO_6/MgO_8/SiO_4$ polyhedra for knorringite. Standard deviations on the last digit are under brackets.

	Distance (Å)	Angle (°)
Cr-O	1.957(7) x 6	
O-O (unshared)	2.811(7) x 6	91.8(1)
O-O (Mg-shared)	2.722(7) x 6	88.2(1)
Si-O	1.620(8) x 4	
O-O (Mg-shared)	2.469(7) x 2	99.3(1)
O-O (unshared)	2.730(7) x 4	114.8(1)
$Mg\text{-}O_a$	2.223(6) x 4	
$Mg\text{-}O_b$	2.363(6) x 4	
$O_a\text{-}O_a$ (Si shared)	2.469(7) x 2	67.4(1)
$O_a\text{-}O_b$ (Cr shared)	2.722(7) x 4	72.8(1)
$O_b\text{-}O_b$ (unshared)	2.786(8) x 2	72.2(1)
$O_a\text{-}O_b$ (Mg shared)	2.695(7) x 4	71.9(1)

Table 5. Results of multi-shell fit of EXAFS data for the knorringite synthetic sample. (χ^2_{FT}=0.38). *R* (Å): interatomic distance, *N:* number of neighbors, σ (Å): Debye-Waller factor, ΔE_0 (eV): difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy. During the fitting procedure, all parameter values indicated by (--) were linked to the parameter value placed above in the table. Error on R value is estimated as ± 0.02 Å for the Cr-O distance and ± 0.04 Å for the other distances. Errors on *N*, σ and ΔE_0 values are estimated respectively as ± 0.5, ± 0.01 and ± 0.3, respectively.

phase		*R (Å)*	*N*	σ *(Å)*	*ΔE_0 (eV)*
Knorringite (Kn)	Cr-O	1.96	4.8	0.062	4.71
Knorringite (Kn)	Cr-Si	3.25	2.7	0.032	--
Knorringite (Kn)	Cr-Cr	5.01	1.7	--	--
Knorringite (Kn)	Cr-Si	5.23	2.8	--	--
Eskolaïte (Es)	Cr-Cr	2.94	0.7	0.065	--
Eskolaïte (Es)	Cr-Cr	3.69	0.8	--	-

5.2.2 Comparaison détaillée entre les structures affinée, prédites et calculée de la knorringite

On constate un bon accord entre la structure affinée et les structures de Ref. [88] et [92] (voir tableau 5.1). Les différences se situent principalement sur les distances Cr-Mg, Cr-Si et sur les longueurs des arêtes des polyèdres. Nous pouvons donc conclure que les conclusions de la discussion menée dans la publication, à partir des distances calculées et de la comparaison avec les structures prédites, ne sont pas modifiées par les investigations plus récentes menées sur la knorringite synthétique : les tendances observées sont identiques, même s'il faut souligner que la relaxation des deuxièmes et troisièmes voisins apparaît désormais proportionnellement plus importante.

5.3 Conclusion

Nous avons montré que le Cr en substitution dans le pyrope impose à la structure hôte l'environnement géométrique qui est le sien dans la knorringite, au niveau des distances Cr-O (1.96 Å) et de la symétrie (C_{3i}). L'affinement Rietveld de la knorringite synthétique a permis de proposer, pour la première fois, une structure expérimentale pour cette phase, en bon accord avec les structures prédites dans la littérature. Ce travail a également permis de confirmer que les distances expérimentales obtenues par spectroscopie EXAFS dans le pyrope chromifère naturel sont incompatibles avec les distances obtenues dans la knorringite. Ceci confirme l'importance de compléter les données expérimentales par des investigations théoriques pour obtenir des informations fiables sur les distances interatomiques et la nature des voisins au delà de la deuxième couche de coordination dans des solutions solides complexes comme les grenats naturels. Il serait par ailleurs intéressant d'enregistrer des données EXAFS sur le pyrope chromifère synthétique.

Table 5.1: Distances (Å) et angles (°) dans la structure de la knorringite déterminée par affinement Rietveld de l'échantillon synthétique, comparés à ceux des structures prédites et calculée. La notation adoptée est celle de Novak et Gibbs [88].

	affinement Rietveld	prédiction [88]	prédiction [92]	calcul DFT [82]
Cr-O	1.957	1.958	1.960	1.976
Cr-Mg	3.240	3.253	3.243	3.255
Cr-Si	3.240	3.253	3.243	3.255
Cr-O	3.563	3.574	3.563	3.567
Si-O	1.620	1.640	1.633	1.618
$Mg\text{-}O^{9,1,6,2}$	2.223	2.239	2.224	2.239
$Mg\text{-}O^{4,8,10,7}$	2.363	2.358	2.350	2.372
$O^4\text{-}O^{6,7}$	2.695 ; 2.786	2.699 ; 2.777	2.674 ; 2.778	2.704 ; 2.783
$O^1\text{-}O^{4,5}$	2.722 ; 2.811	2.716 ; 2.821	2.713 ; 2.829	2.754 ; 2.832
$O^1\text{-}O^{2,3}$	2.469 ; 2.730	2.510 ; 2.758	2.488 ; 2.751	2.473 ; 2.724
$O^1\text{-}\hat{C}r\text{-}O^4$	88.2	87.82	87.61	88.39
OAV	3.7	5.17	6.25	2.82
α	29.0	29.32	29.58	29.39

Chapitre 6

Etude du grossulaire chromifère $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}

Ce chapitre porte sur la relaxation structurale autour du Cr^{3+} en substitution dans le grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. Comme on va le voir dans ce qui suit, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} est un minéral important dans notre étude. Il possède d'une part une coloration verte pour une concentration en Cr faible. D'autre part, le grossulaire cristallisant dans le même groupe d'espace que le pyrope, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} offre la possibilité d'étudier l'influence de la composition chimique du minéral hôte (en particulier des seconds voisins, Mg *vs* Ca) sur la relaxation autour du Cr. Une fois connu le processus de relaxation, nous aurons alors une base structurale pour discuter la variation du champ cristallin entre les deux grenats $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}. La méthodologie employée pour l'étude de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} est la même que pour le spinelle et le pyrope. Ce chapitre est divisé en trois sections, dans lesquelles je présente successivement les données expérimentales obtenues à partir de la spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr, le modèle structural relaxé obtenu par les calculs *ab initio*, et enfin le processus de relaxation dans le grossulaire comparé à celui dans le pyrope.

6.1 Environnement du Cr dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}

6.1.1 Composition de l'échantillon naturel

La spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr a été utilisée pour caractériser l'environnement du Cr dans un grossulaire naturel provenant de la Jeffrey Mine au Québec (Canada), qui est une des rares sources de grossulaires chromifères. En effet, la plupart des grossulaires verts, connus sous le nom de tsavorite, doivent leur coloration à la présence de V^{3+} en substitution de Al^{3+}. L'échantillon chromifère étudié, de composition $(Ca_{2.87}Mn_{0.05}Mg_{0.02})_{2.94}(Al_{1.93}V_{0.02}Ti_{0.01}Cr_{0.003})_{1.96}Si_{2.99}O_{12}$, provient de la collection du Royal Ontario Museum à Toronto. La proportion de V^{3+} y est supérieure à celle de Cr^{3+}, ce qui peut laisser supposer que la couleur verte est due au vanadium et non au chrome. Néanmoins, cela n'est pas un obstacle pour notre étude, puisque notre objectif est de caractériser l'environnement structural du Cr dans le grossulaire. La spectroscopie EXAFS étant sélective du Cr et sensible à de faibles concentrations, les données structurales ainsi obtenues pourront être corrélées aux données d'absorption optique obtenues sur des grossulaires chromifères (non-vanadifères) étudiés dans la littérature et dont la cristallochimie est bien caractérisée.

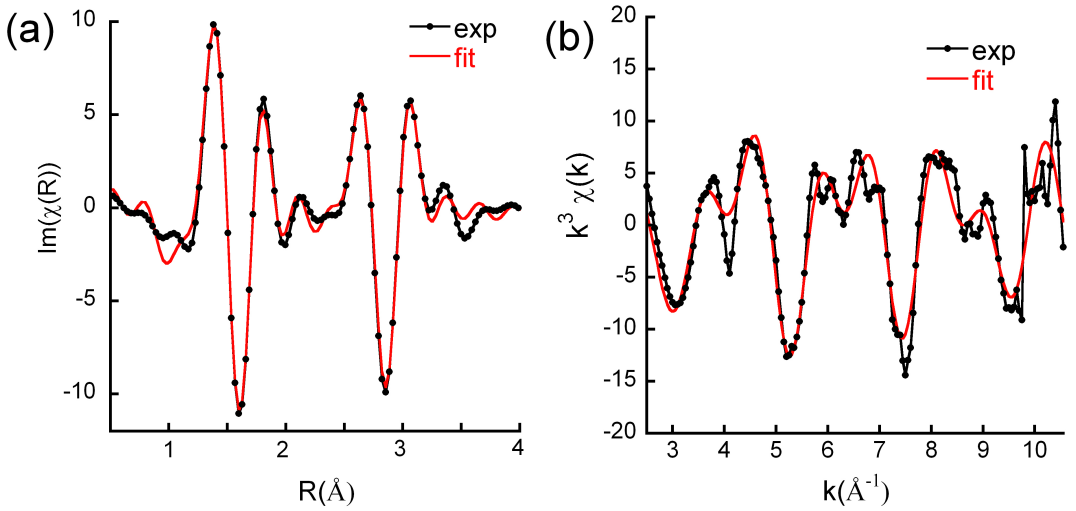

Figure 6.1: (a) Partie imaginaire de la transformée de Fourier du signal EXAFS $k^3\chi(k)$ (trait pointillé) et fit (trait plein) réalisé pour le domaine R = 1.0 Å - 3.7 Å. (b) Signal expérimental (trait pointillé) et fit (trait plein) du signal EXAFS $k^3\chi(k)$ dans le domaine k = 3.4 - 10.5 $Å^{-1}$.

6.1.2 Spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr

L'échantillon de grossulaire naturel est un monocristal choisi pour sa composition homogène. Il faut souligner que d'autres monocristaux provenant de la même source présentent une hétérogénéité de composition (zonage) très importante, avec des variations de concentration en Cr variant de quelques centaines de ppm à quelques pourcents, sur une zone de quelques millimètres. Etant donnée la taille du faisceau de rayons X (300 μm × 300 μm) sur la ligne BM30b, il s'avérait donc crucial de disposer d'un échantillon de composition homogène sur cette zone. Ving-cinq spectres EXAFS ont été enregistrés en utilisant comme détection le rendement de fluorescence totale, puis moyennés avant extraction.

L'ajustement du spectre EXAFS a été réalisé pour les domaines k = 3.4 - 10.5 $Å^{-1}$ et R = 1.0 - 3.7 Å selon la procédure suivie pour le pyrope. La figure 6.1 présente le résultat de cet ajustement sur la partie imaginaire de la transformée de Fourier du signal EXAFS ainsi que sur le $k^3\chi(k)$, par comparaison aux données expérimentales. L'ensemble des paramètres ajustés est résumé dans le tableau 6.1.

Le nombre de voisins N est surestimé d'environ 20 %. L'accord reste toutefois raisonnable par rapport au nombre de premiers voisins attendu (6), la spectroscopie d'absorption optique indiquant que le Cr^{3+} est en effet incorporé en site octaédrique dans le grossulaire [121, 74]. Dans un deuxième ajustement, réalisé en fixant S_0^2 à la valeur déterminée pour l'ouvarovite

	R (Å)	σ (Å)	N	ΔE_0 (eV)
Cr-O	1.99 ±0.01	0.06	7.2	-2.4
Cr-Ca	3.35 ±0.03	0.05	7.2	-2.4
Cr-Si	3.35 ±0.03	0.05	7.2	-2.4
Cr-O	3.69 ±0.04	0.06	7.2	-2.4

Table 6.1: Paramètres obtenus lors de l'ajustement du spectre EXAFS du grossulaire naturel. S_0^2 = 0.90.

utilisée comme référence (0.8), les facteurs de Debye-Waller ont été légèrement réduits, sans que les distances entre le Cr et ses voisins soient pour autant modifiées.
Concernant la nature des seconds voisins (Ca/Mn/Mg), le bon accord réalisé entre le spectre EXAFS expérimental et l'ajustement FEFF avec six seconds voisins Ca est cohérent avec la proportion très majoritaire de cet élément dans l'échantillon naturel. Compte tenu de cela et du nombre réduit de paramètres pouvant être libérés dans le fit, il ne semble donc pas raisonnable de pousser au-delà les investigations concernant la nature des seconds voisins, comme cela a été expliqué dans le cas du pyrope chromifère naturel.

Les distances Cr-O (1.99 ± 0.01Å), Cr-Ca (3.35 ± 0.03 Å) et Cr-Si (3.35 ± 0.03 Å) sont voisines de celles déterminées par affinement Rietveld dans une ouvarovite synthétique (1.994 Å, 3.353 Å, 3.353 Å respectivement) [5]. Ces résultats montrent une relaxation importante des première, deuxième et troisième couches de coordination du Cr. La distance Cr-O suivante (3.68 ± 0.04 Å) étant proche de celles dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (3.680 Å) et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (3.689 Å), il n'est en revanche pas possible de conclure sur l'étendue de la relaxation au-delà des quatrièmes voisins.

6.1.3 Calculs monoélectroniques

Pour obtenir le modèle théorique relaxé de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}, nous avons suivi la même procédure que pour le pyrope : les positions atomiques et le paramètre de maille de la cellule de départ (cubique, contenant 160 atomes) sont dans un premier temps complètement relaxés de façon à obtenir une structure de grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ pour laquelle les forces interatomiques, la pression externe et l'énergie totale sont minimisées. Le paramètre de maille calculé a_{calc} est inférieur au paramètre de maille expérimental a_{exp} d'environ 1.6 % [51], comme dans le cas du pyrope. Dans un deuxième temps, un atome de Al est substitué par un Cr, et les positions atomiques seules sont relaxées. Les paramètres de convergence utilisés (*cutoff* pour la base d'ondes planes, nombre de points k dans la zone de Brillouin) sont identiques. On pourra donc se reporter au chapitre 5 pour les détails techniques de la méthode.

Un modèle théorique de composition $Ca_3Al_{1.87}Cr_{0.13}O_{12}$ a ainsi été obtenu. Comme précédemment, le paramètre de maille a ensuite été réajusté à sa valeur expérimentale, afin de permettre une comparaison directe entre les distances calculées et les distances expérimentales. Concernant cet ajustement, nous avons déjà discuté la procédure suivie pour mener la relaxation dans le cas du spinelle. Nous n'avions alors pas constaté de différences notables entre les distances calculées selon les deux méthodes suivies : soit l'atome de Cr est substitué dans une cellule de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ relaxée dont le paramètre de maille a été fixé à sa valeur expérimentale a_{exp} (modèle a_{exp}), soit il est substitué dans une cellule dont le paramètre de maille a été minimisé à la valeur a_{calc} puis recalé à a_{exp} en fin de calcul (modèle a_{calc}). En revanche, dans le cas du grossulaire, nous avons noté des différences plus importantes, principalement sur la distance Cr-O (environ -0.006 Å pour le calcul fait avec a_{exp}). Lorsque la relaxation est menée à partir de la structure $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ relaxée pour a_{exp}, la distance Cr-O vaut 1.982 Å, alors qu'elle vaut 1.988 Å dans le calcul mené avec a_{calc}. Les forces interatomiques sur les oxygènes premiers voisins restent faibles, mais sont environ 10 fois plus importantes que pour le modèle a_{calc}. Cette dernière procédure semble donc plus adaptée dans le cas du grossulaire, puisque les forces interatomiques sont mieux minimisées. Cette différence peut être liée à la taille du système (160 atomes), pour lequel on a observé une convergence plus délicate que dans le cas du spinelle.

Les distances interatomiques et les angles interpolyédraux pertinents pour caractériser le

	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ exp [51]	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ calc	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+} exp	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+} calc	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ exp [5]
Al-O	1.926	1.92	–	–	–
Cr-O	–	–	1.99	1.99	1.994
Al-Ca	3.311	3.31	–	–	–
Cr-Ca	–	–	3.35	3.31	3.353
Al-Si	3.311	3.31	–	–	–
Cr-Si	–	–	3.35	3.35	3.353
Al-O	3.680	3.68	–	–	–
Cr-O	–	–	3.69	3.70	3.689
Si-O	1.646	1.65	–	1.65_5	1.645
Ca-$O^{9,1,6,2}$	2.32	2.33	–	2.33 ; 2.33	2.350
				2.33 ; 2.33	
Ca-$O^{4,8,10,7}$	2.487	2.48	–	2.45 ; 2.47	2.479
				2.48 ; 2.48	
O^4-$O^{6,7}$	2.971 ; 2.859	2.96_5 ; 2.85	–	2.93 ; 2.83	2.945 ; 2.856
O^1-$O^{4,5}$	2.758 ; 2.689	2.74 ; 2.69	–	2.84 ; 2.78	2.849 ; 2.792
O^1-$O^{2,3}$	2.571 ; 2.745	2.59_5 ; 2.76	–	2.58 ; 2.76	2.565 ; 2.744
O^1-$\hat{Cr}$-O^4	88.56	88.9	–	88.7	88.85
OAV	2.26	1.39	–	1.90	1.43
α (O^1-O^2)	24.6	24.9	–	26.2	26.5
α (O^3-O^{13})	24.6	24.9	–	25.0	26.5

Table 6.2: Distances et angles calculés, distances expérimentales pour les différentes structures considérées : grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, grossulaire chromifère $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$.

processus de relaxation structurale sont reportés dans le tableau 6.2. Les distances théoriques sont en bon accord avec les distances expérimentales déterminées précédemment, mise à part la distance Cr-Ca qui est égale à la distance Al-Ca dans le grossulaire (3.31 Å). Ceci confirme l'existence d'une relaxation importante des première et troisième couches de voisins du Cr. La raison pour laquelle Ca et Si relaxent différemment dans le calcul est inconnue : dans la mesure où cela n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement (la variation des distances Cr-Ca et Cr-Si est liée dans le fit EXAFS), on ne peut pas conclure sur une relaxation différente pour Ca et Si. La différence de comportement observée pourrait être due aux difficultés de convergence du calcul, liées à la taille de la cellule, ou encore au pseudopotentiel du Ca. La distance théorique entre le Cr et ses quatrièmes voisins O (3.70 Å) est voisine à la fois de la distance observée dans le grossulaire et dans l'ouvarovite, ce qui ne permet donc pas de conclure que la relaxation est limitée à la quatrième couche. La distance suivante (Cr-O) vaut 4.21 Å dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}. Elle est intermédiaire entre la distance expérimentale dans le grossulaire (4.19 Å) et celle dans l'ouvarovite (4.23 Å), ce qui peut laisser supposer que la relaxation s'étend aux cinquièmes voisins. Néanmoins, il faut rester prudent sur cette affirmation, compte tenu de l'incertitude liée au calcul et du fait que cette distance théorique n'a pas été confirmée par des observations expérimentales.

La symétrie locale du site relaxé du Cr appartient au groupe C_{3i} car elle possède un centre d'inversion et un axe C_3. La géométrie de l'environnement du Cr est donc conservée lors de la

substitution. Les angles O-Cr-O à l'intérieur de l'octaèdre sont voisins des angles O-Al-O dans le grossulaire et des angles O-Cr-O dans l'ouvarovite, ce qui indique l'absence de distorsion de l'octaèdre. La substitution Al/Cr provoque l'allongement des arêtes partagées avec le dodécaèdre (O^1-O^4) et des arêtes non-partagées (O^1-O^5) (voir figure 6.2 et tableau 6.2) : après relaxation, ces distances sont voisines de celles observées dans l'ouvarovite. Nos résultats théoriques montrent que la relaxation des seconds et troisièmes voisins s'accompagne, comme dans le pyrope d'une diminution importante des angles entre le site Y et les sites X et Z : les angles Cr-O^1-Si et Cr-O^1-Ca valent respectivement 133.9° et 99.7°, contre 135.4° et 102.1° dans le grossulaire. Les dodécaèdres voisins subissent une importante distorsion : les distances moyennes Ca-O, courte comme longue, restent constantes par rapport à celles observées dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, mais on note une dispersion de ces distances. La distance la plus affectée est Ca-O^4, qui partage un Cr avec l'octaèdre central, alors que la distance Ca-O^1 n'est pas modifiée. La longueur des arêtes, partagée avec un dodécaèdre voisin (O^4-O^6) comme non-partagée (O^4-O^7) diminue fortement : ces distances sont inférieures à celles observées dans le grossulaire et dans l'ouvarovite, indiquant une déformation du dodécaèdre. Au niveau des tétraèdres, les distances Si-O restent sensiblement constantes, alors que la longueur de l'arête O^1-O^2, partagée avec le dodécaèdre augmente légèrement. Cette arête tourne de 1.2° par rapport à l'axe 4 local. L'arête opposée O^1-O^3, en revanche, ne subit pas de rotation et garde une longueur constante. L'énergie mise en jeu lors de la relaxation a été calculée à 31 kJ/mol.

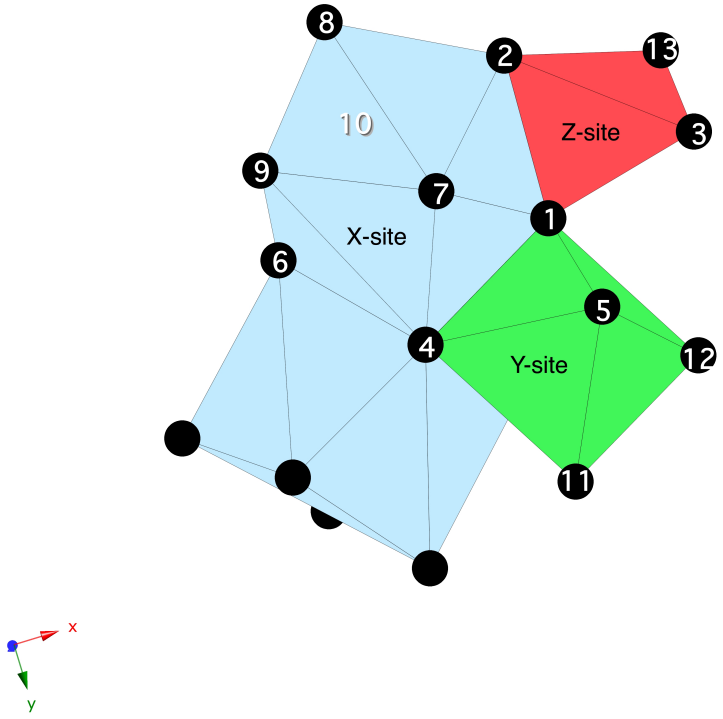

Figure 6.2: Octaèdre central et polyèdres associés dans la structure grenat. Les atomes de O sont numérotés selon la notation de Novak et Gibbs [88].

6.1.4 Spectroscopie XANES au seuil K du Cr

Présentation du spectre XANES expérimental

La figure 6.3 montre le spectre XANES expérimental du grossulaire chromifère. Le seuil présente une double structure (pics c et d), semblable à celle observée sur le spectre du pyrope chromifère $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} ([69]) et de l'ouvarovite $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ ([35]). De même, ces deux pics sont présents sur les spectres XANES enregistrés au seuil K du Sc (incorporé en site octaédrique) pour les différents termes de la solution solide $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ [99]. On pourrait penser à première vue que cette forme de seuil est une signature de la structure grenat (lorsque l'atome absorbeur est situé en site octaédrique), mais cela ne semble pas être le cas en réalité : en effet, même si pour le spinelle chromifère $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, la chromite $FeCr_2O_4$ et l'émeraude $Be_3Al_2Si_6O_{18}$:Cr^{3+}, un pic unique est visible au niveau du seuil, on observe pour l'eskolaïte α-Cr_2O_3, l'alun $KCr(SO_4)_2$-$12H_2O$ et le nitrate $Cr(NO_3)_3$-$9H_2O$ une double structure similaire à celle observée dans le grenat [35].

Le pré-seuil K enregistré pour l'échantillon de grossulaire chromifère (monocristallin, mais non-orienté) présente deux pics α et β, visibles à 5990.3 eV et 5992.5 eV environ (voir encadré de la figure 6.3). Le nombre de pics, leur intensité relative, ainsi que leur position par rapport au seuil sont semblables à ceux observés pour des composés de référence (eskolaïte, ouvarovite, chromite) où le Cr se trouve à l'état trivalent, incorporé en site octaédrique [35, 44].

Comparaison avec le spectre calculé

Le spectre XANES a été calculé uniquement dans l'approximation dipolaire électrique en utilisant les mêmes paramètres de convergence et de convolution que pour le pyrope. De même, le spectre calculé a été renormalisé et recalé en énergie par comparaison avec le spectre expérimental. Le spectre expérimental est comparé sur la figure 6.3 à celui obtenu pour le modèle relaxé à partir du paramètre de maille expérimental a_{exp} (modèle a_{exp}), de façon à s'affranchir dans la discussion du décalage des pics introduit par l'incertitude de -1.6 % sur le paramètre de maille calculé. Un bon accord est obtenu entre les deux spectres : l'allure générale du spectre ainsi que l'ensemble des structures sont reproduits par le calcul. Néanmoins, on peut noter des différences au niveau des intensités relatives des pics. L'intensité des pics b, c et d est sous-estimée dans le calcul, alors que celle de la structure g est surestimée. Par ailleurs, le rapport d'intensité des pics c et d est inversé par rapport au spectre expérimental. La structure e est également mal reproduite, autant dans son intensité que dans sa position en énergie. Néanmoins, l'accord entre les deux spectres est globalement satisfaisant. Nous discuterons l'origine des différentes structures dans le chapitre 9.

La sensibilité du modèle à la relaxation est évaluée en comparant les spectres calculés pour le modèle relaxé et le modèle non-relaxé (dans ce dernier, les positions atomiques sont identiques à celles de la structure hôte $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$). Les différences se situent au niveau des intensités des pics (voir figure 6.4) : l'intensité des pics a et b est sous-estimée dans le modèle non-relaxé, alors que celle des pics e et g est largement surestimée. En revanche, la structure f est similaire dans les deux spectres, ce qui permet de conclure qu'elle est due à la contribution d'atomes non-affectés par la relaxation (au-delà des cinquièmes voisins). Ces différences importantes indiquent que le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour le modèle relaxé. Le rapport d'intensité des pics c et d est très sensible à la relaxation, sans que l'accord avec le spectre expérimental soit pour autant meilleur dans l'un ou l'autre des modèles. Au vu de ces résultats, on peut donc conclure que le modèle théorique relaxé de grossulaire substitué est en mesure de donner des

indications fiables sur la relaxation structurale intervenant lors de la substitution Al/Cr.

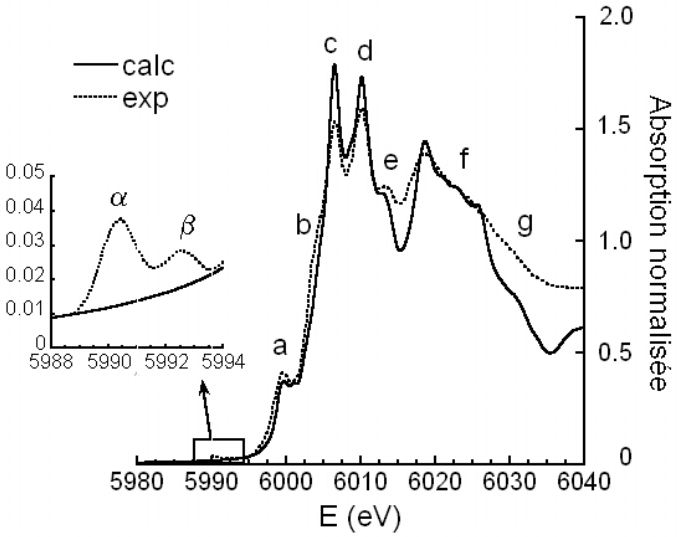

Figure 6.3: Comparaison entre le spectre XANES expérimental et le spectre calculé pour le modèle relaxé dans l'approximation dipolaire électrique. Le calcul a été effectué à partir de la structure relaxée de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} pour laquelle le paramètre de maille a été recalé à sa valeur expérimentale a_{exp} (modèle a_{exp}).

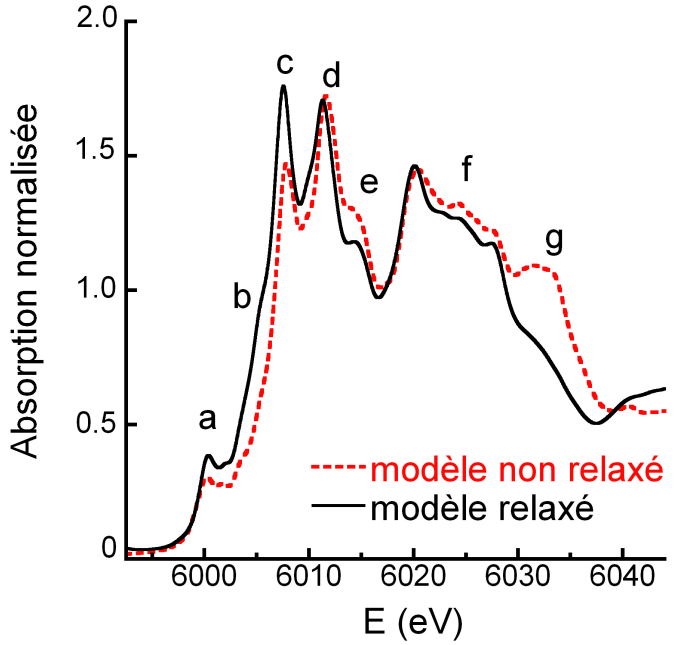

Figure 6.4: Comparaison entre les spectres calculés dans l'approximation dipolaire électrique pour les modèles relaxé et non-relaxé de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}. Ces calculs ont été faits à partir de la structure de $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ totalement relaxée (modèle a_{calc}).

6.2 Processus de relaxation dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}

6.2.1 Relaxation locale

La distance Cr-O dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} est voisine de 1.99 Å, ce qui indique une relaxation quasi-totale des O premiers voisins, avec un paramètre de relaxation voisin de ζ= 0.9. Cette distance peut être comparée à celles déterminées indirectement par spectroscopie d'absorption optique et diffraction des rayons X. La Ref. [74] donne deux relations empiriques, déterminées à partir de la variation du champ cristallin en fonction de la proportion de Cr dans des échantillons naturels, qui permettent de calculer la distance Cr-O moyenne à partir de la concentration en Cr. En utilisant la fraction de Cr en site octaédrique dans l'échantillon étudié ici ($x = 0.0015$), on obtient une distance Cr-O = 1.9812 Å pour les deux jeux de paramètres. Cette distance est plus faible que celle que nous avons obtenue. Il faut souligner que la précision donnée par ces auteurs semble excessive, étant donnée l'incertitude sur la valeur du champ cristallin déterminée à partir de la position de la première bande d'absorption : le site du Cr étant distordu (C_{3i}), le premier terme excité est séparé en deux termes, ce qui introduit une incertitude sur l'extraction de la valeur du champ cristallin. Par ailleurs, cette détermination est basée sur une hypothèse (le préfacteur $< r^4 > Z_O$ dans le modèle de charge ponctuel est considéré comme constant), dont la validité sera questionnée dans le chapitre 7. La Ref. [134] donne également une relation empirique reliant la distance Cr-O à la proportion de Cr, basée sur l'affinement de structures d'une série d'échantillons naturels chromifères. Ces affinements ont été réalisés en différenciant les sites octaédriques occupés par Cr et Al, de sorte que ces auteurs déduisent des informations locales sur les sites individuels. La distance Cr-O obtenue pour $x = 0.0015$ à partir de cette relation vaut 1.9781 Å. Là encore, la précision donnée semble excessive, compte tenu du nombre de paramètres affinés dans cette méthode.

La distance Cr-O que nous avons déterminée par spectroscopie EXAFS et calculs *ab initio* est donc supérieure aux deux distances précédentes, même au vu de l'incertitude expérimentale (0.01 Å) et de l'incertitude sur les distances calculées (0.01 Å). Il faut ajouter que les méthodes que nous avons utilisées sont sélectives du Cr et permettent donc d'avoir une information directe sur son environnement, contrairement à la spectroscopie d'absorption optique et la diffraction des rayons X. Nos résultats montrent que la substitution Al/Cr dans le grossulaire s'accompagne d'une relaxation quasi-totale des O premiers voisins. Ceci n'est pas le cas pour l'andradrite $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$:Sc^{3+} pour laquelle on observe à faible concentration en Sc une relaxation seulement partielle [99]. Les données EXAFS enregistrées au seuil K du Sc montrent que la distance Fe-Sc devient voisine de celle dans $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ lorsque la proportion de Sc en site octaédrique est supérieure à 30 %. Alors que la différence entre les rayons ioniques est voisine pour les deux systèmes ($r(Cr^{3+}) - r(Al^{3+})$= 0.08 Å *vs* $r(Sc^{3+}) - r(Fe^{3+})$= 0.10 Å, [109]), la relaxation de la première couche de coordination est différente. L'étendue de celle-ci ne semble donc pas pouvoir être prédite sur la simple base des différences des rayons ioniques.

Dans le grossulaire, la symétrie C_{3i} du site substitué est conservée. D'autre part, il faut noter l'absence de distorsion de l'octaèdre central, la variance angulaire octaédrique (OAV) restant constante. Ceci implique que la déformation subie par l'octaèdre CrO_6 est voisine d'une homothétie. Ce point est en désaccord avec les prédictions faites par Ungaretti *et al.* pour les grenats ougrandites dont fait partie le grossulaire [127] : dans ces grenats, contrairement aux pyralspites, dont fait partie le pyrope, l'arête O^1-O^4 partagée avec le dodécaèdre est plus longue que l'arête non-partagée O^1-O^5, ce qui induit une compression du site octaédrique suivant l'axe C_3. Lorsqu'un cation plus gros comme Cr^{3+} substitue Al^{3+}, on doit alors observer un allongement

plus important de la distance O^1-O^5, et une diminution de l'OAV. Ces prédictions ont été vérifiées par diffraction des rayons X dans deux solutions solides synthétiques $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$, pour lesquelles on observe une augmentation linéaire des distances moyennes pour les deux arêtes, la distance O^1-O^5 augmentant effectivement plus rapidement [99]. Les résultats de la Ref. [134] montrent qu'au contraire, la substitution Al/Cr dans le grossulaire induit une augmentation de l'OAV de l'octaèdre individuel CrO_6, due à l'élongation plus importante de la distance O^1-O^4. Nos résultats sont en désaccord avec les prédictions et observations précédentes, car l'OAV reste constante et les deux arêtes O^1-O^4 et O^1-O^5 augmentent d'une amplitude voisine, de sorte que l'environnement relaxé du Cr dans le grossulaire est donc très voisin de celui observé dans l'ouvarovite.

6.2.2 Relaxation à moyenne et longue distance

Comme on l'a dit précédemment, nos résultats expérimentaux et théoriques suggèrent l'existence d'une relaxation totale au moins jusqu'aux troisièmes voisins Si, ce qui ne semble pas être le cas dans le pyrope dans lequel les positions des seconds et troisièmes voisins relaxent de façon partielle. Ceci peut être relié au fait que la structure de celui-ci étant plus comprimée (les distances Al-O, Al-Mg et Al-Si sont plus courtes que les distances Al-O, Ca-O et Si-O dans le grossulaire), une contrainte structurale s'exerce de façon à limiter l'étendue de la relaxation : pourtant, les modules de compressibilité B ont des valeurs similaires (environ 170 GPa [82]).

Nos résultats théoriques montrent que les dodécaèdres CaO_8 partageant l'arête O^1-O^4 avec l'octaèdre central CrO_6 subissent une déformation conduisant principalement à la distribution des distances Ca-O, sans que les distances moyennes courte (Ca-$O^{9,1,6,2}$) et longue (Ca-$O^{4,8,10,7}$) soient affectées. Selon les prédictions de la Ref. [127], la substitution Al/Cr doit conduire à l'allongement de la distance courte Ca-O et à la réduction de la différence entre les deux distances courte et longue. Dans la solution solide $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ [99], les données EXAFS enregistrées au seuil du Ca montrent que les deux distances augmentent régulièrement en fonction de la concentration en Sc et que leur différence est constante. Ceci semble être en accord avec nos résultats théoriques sur le système $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$. Il faut néanmoins souligner que ce comportement n'est pas observé dans la solution solide $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, pour laquelle la différence entre les distances moyennes déterminées par DRX diminue. Nos résultats théoriques montrent par ailleurs que les arêtes partagées avec les tétraèdres et les dodécaèdres voisins (O^1-O^2, O^1-O^4, et O^4-O^6) sont légèrement raccourcies, conformément à la tendance observée sur les distances moyennes dans les deux autres solutions solides citées. Par ailleurs, la longueur de l'arête non-partagée O^4-O^7 diminue, alors qu'elle est constante dans $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ et croissante dans $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$. Au niveau des tétraèdres voisins de CrO_6, les distances Si-O et la longueur de l'arête O^3-O^{13} restent constantes, tandis que l'arête partagée avec le dodécaèdre est légèrement raccourcie. Celle-ci tourne par ailleurs autour de l'axe 4, ce qui provoque une modification et une dispersion des angles O-Si-O et l'augmentation de la variance angulaire tétraédrique. Ces résultats sont conformes à ceux de la Ref. [134] et aux valeurs relatives du module de compressibilité des polyèdres [59].

Comme dans le pyrope, la relaxation structurale à moyenne distance est donc réalisée par deux mécanismes : outre l'augmentation des distances seconds et troisièmes voisins, on constate une modification des angles entre le site Y et les sites X/Z. Les dodécaèdres accommodent la relaxation des premiers voisins O par une distorsion, qui implique la modification des distances Ca-O et de ses arêtes. Les tétraèdres sont eux plutôt affectés par une distorsion angulaire, avec conservation des distances Si-O. En revanche, la relaxation semble affecter les atomes voisins

du Cr sur une plus grande distance que dans le pyrope. Ceci est probablement à rapprocher de l'observation que les distances seconds et troisièmes voisins sont plus proches entre les termes pyrope et knorringite qu'entre les termes grossulaire et ouvarovite.

6.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le Cr impose à la structure hôte grossulaire l'environnement géométrique local qui est le sien dans le pôle pur ouvarovite, au niveau des distances Cr-O (1.99 Å) et de la symétrie C_{3i}. La distance Cr-O est très différente de celle observée dans le pyrope chromifère (1.96 Å), bien que la relaxation soit quasi-totale dans les deux grenats : ceci amène donc la conclusion que la composition chimique du grenat (et donc sa structure cristallographique, à groupe d'espace identique) exerce aussi une contrainte sur le Cr. En dépit des différences structurales entre $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ et $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, notamment sur les longueurs des arêtes du site Y, le processus de relaxation s'exerce par des mécanismes semblables. Enfin, on peut souligner le désaccord persistant entre les variations de grandeurs observées lors de la substitution à l'échelle d'une impureté isolée et celles des grandeurs moyennes obtenues par diffraction des rayons X au sein des solutions solides [40].

Chapitre 7

Bilan sur les processus de relaxation - Implications sur la coloration

Dans les chapitres précédents, nous avons obtenu des informations sur la structure locale autour du Cr en substitution dans trois composés, $MgAl_2O_4$, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, que nous avons comparée à la structure locale du Cr dans les pôles purs chromifères correspondants. La comparaison des processus de relaxation dans les deux grenats ayant été effectuée dans le chapitre précédent, nous allons dans une première section confronter les résultats obtenus sur les structures spinelle et grenat, tout en les comparant à ceux obtenus précédemment sur le corindon et le béryl chromifères [46, 45]. On évoquera ensuite brièvement les aspects énergétiques de la relaxation structurale. Sur la base des données structurales obtenues, nous discuterons dans une deuxième section les variations observées pour le champ cristallin, d'une part au sein des solutions solides, et d'autre part entre les cristaux dilués. Lorsque Cr se trouve à l'état dilué, on observe en effet une coloration rouge pour le spinelle, le rubis et le pyrope, et une coloration verte pour le grossulaire et l'émeraude. En revanche, les pôles purs chromifères α-Cr_2O_3, $MgCr_2O_4$, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ présentent une couleur verte. Nous pourrons ainsi mettre en évidence les paramètres qui semblent être à l'origine de la variation du champ cristallin dans les différents cristaux étudiés.

7.1 Comparaison entre les processus de relaxation

7.1.1 Mécanismes

Le site du Cr

Pour les différents cristaux chromifères dilués étudiés dans cette thèse (spinelle, pyrope, grossulaire), nous avons constaté une relaxation importante des positions atomiques pour les oxygènes premiers voisins, avec conservation du groupe de symétrie par rapport au site de l'aluminium : le chrome en impureté tend à imposer à la structure hôte la sphère de coordination qui est la sienne dans le pôle pur correspondant. Ceci est similaire à ce qui a été observé dans le cas du rubis α-Al_2O_3:Cr^{3+} [47] et de l'émeraude $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+} [45]. Il faut souligner que le site du Cr (bien que toujours octaédrique) n'est pas identique dans ces différents minéraux, ce qui confirme que la relaxation des premiers voisins n'est pas déterminée dans l'absolu par la seule donnée des rayons ioniques du Cr^{3+} et de O^{2-} : en particulier, la valeur de la distance moyenne Cr-O est comprise entre celle de la distance Al-O dans le minéral non-substitué et celle de la distance Cr-O dans le pôle pur (voir tableau 7.1). On observe donc des distances moyennes

	pyrope	rubis	émeraude	spinelle	grossulaire
	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+}	Al_2O_3: Cr^{3+}	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$: Cr^{3+}	$MgAl_2O_4$: Cr^{3+}	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+}
Al-O (structure hôte)	1.89 [a]	1.86/1.97 (1.91_5) [b]	1.92 [c]	1.93 [d]	1.93 [e]
Cr-O (minéral dilué)	1.96 [f]	1.92/2.01 (1.96_5) [g]	1.97_5 [c]	1.98 [h]	1.99
Cr-O (pôle pur)	1.95_7	1.97/2.02 (1.99_5) [b]	–	1.99_5 [i]	1.99 [j]

Table 7.1: Distances Cr-O dans les minéraux chromifères dilués, comparées aux distances Al-O dans la structure non-substituée et Cr-O dans le pôle pur correspondant. Pour le rubis, le corindon et l'eskolaïte, on indique la distance moyenne entre parenthèses. Les distances sont données en Å avec une précision identique de façon à faciliter leur comparaison. La signification de la notation 1.97_5 est précisée au début de la section suivante. Les références citées sont : *a* : [93], *b* : [94], *c* : [45], *d* : [141], *e* : [51],*f* : [69], *g* : [47], *h* : [68], *i* : [61] et *j* : [5].

	pyrope	rubis	émeraude	spinelle	grossulaire
	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+}	Al_2O_3: Cr^{3+}	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$: Cr^{3+}	$MgAl_2O_4$: Cr^{3+}	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+}
Al- 2^{emes} (hôte)	3.20 (Mg) [a]	2.65/2.79 (Al) [b]	2.66 (Be) [c]	2.86 (Al) [d]	3.31 (Ca)
Cr - 2^{emes} (dilué)	3.22 (Mg) [a]	2.64/2.80 (Al) [e]	2.70 (Be) [c]	2.88 (Al) [d]	3.31 (Ca)
Cr- 2^{emes} (pôle pur)	3.24 (Mg)	2.65/2.89 (Cr) [b]	–	2.95 (Cr) [f]	3.35 (Ca) [g]
Al- 3^{emes}(hôte)	3.20 (Si) [a]	–	3.26 (Si)	3.32 (O) [c]	3.31 (Si)
Cr - 3^{emes} (dilué)	3.23 (Si) [a]	–	3.31 (Si) [c]	3.34 (O)	3.35 (Si)
Cr- 3^{emes}(pôle pur)	3.24 (Si)	–	–	3.45 (O) [f]	3.35 (Si) [g]

Table 7.2: Distances deuxièmes et troisièmes voisins dans les minéraux chromifères dilués, comparées aux distances dans la structure non-substituée et dans le pôle pur correspondant. La nature des voisins est donnée entre parenthèses. Pour le rubis, les distances calculées montrent que la relaxation des troisièmes voisins situés à 3.20 Å environ est inférieure à 0.02 Å. Les références citées sont : *a* : [69], *b* : [94], *c* : [45], *d* : [68], *e* : [47], *f* : [61] et *g* : [51].

Cr-O différentes selon les minéraux.

Etendue du processus

Afin de comparer l'étendue de la relaxation dans les différents minéraux, nous avons choisi de comparer les distances calculées et non pas les distances expérimentales (pour les phases non-substituée et substituée) afin de pouvoir inclure les données sur le pyrope chromifère, pour lequel les distances EXAFS sont incertaines (voir chapitre 5).

Les distances théoriques reportées dans le tableau 7.2 montrent que le processus de relaxation est moins étendu dans le rubis et le spinelle que dans l'émeraude et le grossulaire. Dans une certaine mesure, ceci peut être relié qualitativement aux valeurs du module de compressibilité qui sont plus importantes pour le rubis (250 GPa [3]) et le spinelle (202 GPa [3]) que pour l'émeraude (170 GPa [60]) et le grossulaire (166 GPa [82]). Pour le pyrope, dont le module de compressibilité est voisin des deux précédents (170 GPa), les distances calculées suggèrent que la relaxation s'étend sur une distance supérieure à 3.20 Å, d'une amplitude voisine de celle des deuxièmes voisins Al dans le spinelle : si l'on définit un paramètre de relaxation ζ pour les deuxièmes voisins (de façon identique à celui défini pour les premiers voisins [81]), ζ vaut

0.5 pour les deuxièmes voisins Mg (situés à 3.22 Å) contre 0.2 pour les deuxièmes voisins Al dans le spinelle (situés à 2.88 Å). Ceci pourrait être lié aux valeurs relatives du module de compressibilité, mais il faut être prudent étant donnée la faible différence entre la distance Cr-O calculée et les distances Al-O / Cr-O dans les termes purs.

Les distances expérimentales montrent néanmoins que cette interprétation basée sur les distances théoriques a ses limites : les distances expérimentales entre le Cr et les deuxièmes voisins sont plus faibles, dans l'émeraude, que celles calculées, alors que pour le rubis et le spinelle, elles sont plus grandes. A ce stade, il est donc risqué d'interpréter quantitativement les différences sur le module de compressibilité en terme d'étendue de la relaxation. Il semble néanmoins qu'on observe des déplacements supérieurs à 0.03 Å sur les seconds et troisièmes voisins situés à 3.2 - 3.3 Å uniquement sur les minéraux présentant un faible module de compressibilité.

7.1.2 Aspects énergétiques

L'énergie de relaxation est définie par :

E_{relax} = E (minéral substitué non relaxé) - E (minéral substitué relaxé)

Nous avons évalué cette quantité dans le spinelle, le pyrope et le grossulaire chromifères en calculant l'énergie totale du système substitué, avant et après relaxation. Son estimation nécessite de partir d'une cellule totalement relaxée pour la structure hôte non-substituée, comme on l'a mentionné précédemment (le paramètre de maille, les forces interatomiques et l'énergie totale sont minimisés). Nous avons vu que dans les trois systèmes considérés, la relaxation ne s'étend pas de façon significative au-delà des troisièmes voisins (*i.e.*, plus loin que 3.4 Å environ autour du Cr). Par ailleurs, la taille de la supercellule substituée est choisie suffisament grande, de sorte que la distance entre Cr voisins (lorsqu'on applique les conditions aux limites périodiques) est supérieure à 11 Å. On peut donc considérer que l'énergie de relaxation déterminée ici est voisine de celle que l'on calculerait pour un atome de Cr substitué dans une cellule hôte de dimensions infinies. Pour le spinelle, le pyrope et le grossulaire, E_{relax} a été évaluée à respectivement 36 kJ/mol, 41 kJ/mol et 31 kJ/mol. Ces valeurs sont positives, en accord avec le fait que la structure relaxée doit être plus stable que la non-relaxée. Elles sont par ailleurs proches, ce qui indique que la relaxation importante des premiers voisins du Cr, observée dans chacun des systèmes, est le mécanisme principal. De façon plus quantitative, il ne semble pas y avoir de relation entre la valeur de E_{relax} et l'étendue du processus de relaxation. Un développement futur pourrait être de calculer l'évolution de cette quantité pour les trois minéraux en fonction de la pression : il serait peut-être alors possible de relier sa variation au module de compressibilité de la structure et de l'octaèdre substitué. Plusieurs questions restent encore sans réponse sur l'occurence des minéraux chromifères : en particulier, l'origine de la solubilité accrue du Cr dans le pyrope à haute pression [65] et l'inexistence du pôle pur knorringite à l'état naturel pourraient avoir une origine structurale. Il pourrait également être intéressant de calculer l'énergie mise en jeu lors de la substitution Al/Cr, dont l'énergie de relaxation représente seulement une partie. Cette réaction s'écrit pour le pyrope : $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ + x Cr = $Mg_3Al_{2-x}Cr_xSi_3O_{12}$ + x Al. Néanmoins, il faut pouvoir calculer l'énergie d'atomes de Cr et de Al, isolés et situés à l'infini.

La connaissance des énergies de substitution et de relaxation permet la prédiction, entre autres, des coefficients de partition des éléments traces entre minéral et liquide, dont les applications sont nombreuses en géochimie. [1]Même si cela n'a pas été l'objet de cette thèse, comprendre

1. Le coefficient de partition d'un élément i entre deux phases (l'une cristalline, l'autre liquide par exemple),

	$MgAl_2O_4$ DRX [141]	$MgAl_2O_4$ calc [68]	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+} EXAFS [68]	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+} calc [68]	$MgCr_2O_4$ DRX [61]
6 × Al-O	1.926	$1.92_1 \pm 0.01$	–	–	–
6 × Cr-O	–	–	1.98 ± 0.01	$1.99_5 \pm 0.01$	1.995

Table 7.3: Distances en Å pour la solution solide spinelle-magnésiochromite ($MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$).

les relations existant entre le processus de relaxation, ses aspects énergétiques, la structure du minéral et l'impureté (sa taille, sa charge) est un enjeu de taille pour identifier les mécanismes qui régissent la formation des minéraux [129, 14, 38, 130, 137].

7.2 Conséquences de la relaxation structurale sur la variation du champ cristallin

Comme on l'a évoqué précédemment, le seul modèle existant permettant d'interpréter la variation du champ cristallin sur une base structurale est le modèle de charges ponctuelles :

$$\Delta_o = 10D_q = \frac{5}{3}\frac{q < r^4 >}{\bar{R}^5_{Cr-O}}, \tag{7.1}$$

où l'on considère le préfacteur électronique $q < r^4 >$ comme constant. Ses limites ont déjà été largement évoquées dans le chapitre 1. Néanmoins, nous allons dans un premier temps utiliser l'expression simplifiée précédente afin de voir dans quelle mesure les variations de champ cristallin Δ_o observées pour les minéraux étudiés dans cette thèse peuvent être expliquées en fonction de celles de la distance moyenne Cr-O, $\bar{R}_{Cr-O}$. Comme Δ_o est une fonction de cette seule variable, il apparaît nécessaire, à ce stade, de discuter la précision obtenue sur les distances Cr-O expérimentale et calculée.

7.2.1 Précisions expérimentale et calculée sur la distance Cr-O

Dans les chapitres 4 et 5, les distances expérimentales ont été données avec une incertitude de ± 0.01 Å, estimée à partir du calcul FEFF et de la qualité de l'extraction. Pour les autres distances, qu'elles soient calculées *ab initio* ou bien déterminées par affinement Rietveld, nous avons donné le même nombre de chiffres significatifs, dans le souci de faciliter la comparaison avec les distances déterminées par EXAFS. Par ailleurs, nous n'avons pas jusqu'ici donné d'incertitude sur les distances calculées, dont l'estimation peut sembler à première vue difficile. La comparaison entre les trois solutions solides ainsi que le questionnement sur les variations de champ cristallin nous ont amené, au cours de ce travail (dont les deux premiers articles ont été publiés en août 2007 et en mai 2008), à considérer la précision des différentes méthodes utilisées, compte tenu de la forte dépendance du champ cristallin en fonction de la distance Cr-O.

Les tableaux 7.3, 7.4, 7.5 résument les différentes distances Cr-O obtenues en donnant la précision inhérente à chaque technique. Les distances obtenues par diffraction des rayons X et spectroscopie EXAFS sont données respectivement avec trois et deux décimales. On rappelle que l'incertitude est d'environ 0.01 Å pour les distances obtenues par EXAFS. Pour les distances calculées, la notation adoptée est la suivante : le résultat "brut" du calcul est donné

aussi appelé coefficient de partage, est défini à l'équilibre par $D = \frac{[i]_{cristal}}{[i]_{liquide}}$ [137].

	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ DRX [93]	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ calc[69]	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+} EXAFS [69]	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+} calc [69]	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ DRX
6 × Al-O	1.887	$1.88_6 \pm 0.01$	–	–	–
6 × Cr-O	–	–	1.96 ± 0.01	$1.96_5 \pm 0.01$	1.954

Table 7.4: Distances en Å pour la solution solide pyrope-knorringite ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$).

	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ DRX [51]	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ calc	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+} EXFAS	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$: Cr^{3+} calc	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ DRX [134]
6 × Al-O	1.926	$1.91_6 \pm 0.01$	–	–	–
6 × Cr-O	–	–	1.99 ± 0.01	$1.99_0 \pm 0.01$	1.994

Table 7.5: Distances en Å pour la solution solide grossulaire-ouvarovite ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$).

avec trois décimales, la troisième étant notée en indice (par exemple, 1.91_6 Å). L'évaluation de l'incertitude sur le calcul est en effet difficile, puisque elle est due à l'erreur commise sur le calcul autocohérent du potentiel de Kohn-Sham. La source principale d'erreur est la fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui n'est pas capable de rendre compte de façon exacte des interactions électroniques réelles. On comprend donc bien la difficulté d'évaluer son impact sur les distances interatomiques. Une estimation peut être fournie en comparant les distances calculées pour une phase pure non-substituée ($MgAl_2O_4$, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) et les distances expérimentales obtenues par DRX : pour chacun de ces systèmes, l'incertitude sur les distances et les angles O-Al-O est inférieure à 0.01 Å et 0.5°, respectivement. Néanmoins, cette comparaison ne permet pas d'estimer l'erreur sur les distances dans les phases substituées, et notamment sur la distance Cr-O. On peut seulement faire l'hypothèse qu'elle est du même ordre de grandeur, ce qui paraît raisonnable. Une estimation plus précise consisterait à comparer les distances Cr-O calculées avec une fonctionnelle LDA et une fonctionnelle GGA, ce qui n'a pas été fait ici.

Nous allons maintenant résumer les données obtenues sur les différentes solutions solides et minéraux chromifères, en terme de distance $\bar{R}_{Cr-O}$, du paramètre de Racah B et du champ cristallin. Avec les systèmes étudiés dans cette thèse et dans la littérature, nous pouvons désormais établir une comparaison entre :

- quatre solutions solides : α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 (rubis-eskolaïte), $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ (spinelle-magnésiochromite), $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ (pyrope-knorringite) et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (grossulaire-ouvarovite)
- six minéraux dilués : $Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+} (émeraude), $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (grossulaire), $BeAl_2O_4$:Cr^{3+} (alexandrite), $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (pyrope), α-Al_2O_3:Cr^{3+} (rubis) et $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} (spinelle).

7.2.2 Variation du champ cristallin dans les solutions solides

Variation de la distance $\bar{R}_{Cr-O}$

Le tableau 7.6 donne les résultats obtenus pour quatre systèmes, *i.e.*, les trois étudiés dans cette thèse ($MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$)

ainsi que α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 qui a été traité par E. Gaudry durant sa thèse [44].

Dans les solutions solides α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 et $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, la valeur de Δ_o diminue de 8 % entre les termes dilué et concentré. Dans le cadre du modèle de charges ponctuelles simplifié, la variation attendue sur la distance Cr-O est donc une augmentation de 1.6 % (environ 0.03 Å) : dans ces deux systèmes, on constate que $\bar{R}_{Cr-O}$ augmente seulement de 0.015 Å pour $MgCr_2O_4$ et α-Cr_2O_3. Dans les deux autres solutions solides, la valeur de Δ_o diminue de 4 %, ce qui implique que $\bar{R}_{Cr-O}$ doit augmenter de 0.8 % (environ 0.015 Å). Là encore, nos résultats expérimentaux montrent que celle-ci augmente en réalité d'une amplitude plus faible. Les investigations menées sur les systèmes $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ permettent donc de généraliser la conclusion donnée par E. Gaudry sur α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 [48] : la faible variation de la distance moyenne Cr-O n'est pas en mesure d'expliquer à elle seule la variation du champ cristallin en fonction de la concentration en Cr au sein des solutions solides, dans le cadre du modèle de charges ponctuelles. Comme on l'a évoqué à plusieurs reprises, ces quatre solutions solides sont très différentes, de par leur structure cristallographique et leur composition. Nous avons donc montré que la conclusion précédente est indépendante du système cristallin (rhomboédrique pour le corindon, cubique pour les trois autres), du groupe d'espace à système cristallin identique ($Fd\bar{3}m$ pour le spinelle, $Ia\bar{3}d$ pour les deux grenats), de la composition chimique à groupe d'espace identique ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ *vs* $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), et du groupe ponctuel de symétrie du site du Cr (C_3, D_{3d}, C_{3i}).

Variation du paramètre de Racah B

Le tableau 7.7 résume les valeurs du champ cristallin et du paramètre de Racah obtenues dans quatre solution solides. Lorsque la concentration en Cr augmente, on constate pour le système α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 une diminution de B qu'on identifie à une augmentation de la covalence de la liaison Cr-O [48]. En revanche, pour $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$-$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$-$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ une légère augmentation de B est observée. Pour $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, la situation est plus confuse, car deux valeurs de B sont disponibles pour le terme dilué. Il faut rappeler ici que sa détermination est effectuée à partir de la position en énergie des deux premières bandes

	minéral	Δ_o (eV)	$\bar{R}_{Cr-O}$ (Å)	symétrie (site du Cr)
dilué	α-Al_2O_3:Cr^{3+}	2.24 [a]	1.96_5 [b]	C_3 [b]
pôle pur	α-Cr_2O_3	2.07 [c]	1.98 [d]	C_3 [e]
dilué	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	2.30 [f]	1.98 [g]	D_{3d} [g]
pôle pur	$MgCr_2O_4$	2.13 [c]	1.995 [h]	D_{3d} [h]
dilué	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.23 [i]	1.96 [j]	C_{3i} [j]
pôle pur	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$	2.14 [k]	1.954	C_{3i}
dilué	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.06 [l]	1.99	C_{3i}
pôle pur	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	1.98 [m]	1.994 [n]	C_{3i} [n]

Table 7.6: Distances moyennes Cr-O, champ cristallin octaédrique et groupe ponctuel de symétrie du site du Cr dans quatre solutions solides. Pour les termes dilués, nous donnons la distance expérimentale obtenue par EXAFS avec une précision de ± 0.01. Les références citées sont : *a* : [103], *b* : [47], *c* : [103], *d* : [37], *e* : [94], *f* : [119], *g* : [68], *h* : [61], *i* : [120], *j* : [120], *k* : [119], *l* : [74], *m* : [4] et *n* : [5].

	minéral	Δ_o (eV)	B(eV)	$\frac{\Delta_o}{B}$
dilué	α-Al_2O_3:Cr^{3+}	2.24 [a]	0.080 [a] / 0.079 [b]	28.0 / 28.3
concentré	α-Cr_2O_3	2.07 [a]	0.058 [c]	35.7
dilué	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	2.30 [b]	0.083 [a] / 0.076 [b]	27.7 / 30.3
concentré	$MgCr_2O_4$	2.13 [a]	0.078 [a]	27.3
dilué	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.23 [d]	0.076 [d]	29.3
concentré	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$	2.14 [b]	0.088 [b]	24.3
dilué	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.06 [e]	0.081 [e]	25.4
concentré	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	1.98 [f]	0.087 [f]	22.7

Table 7.7: Evolution du champ cristallin Δ_o, du paramètre de Racah B, et de leur rapport au sein de quatre solutions solides. Les références citées sont : a : [103], b : [119], c : [48], d : [120], e : [74] et f : [4].

d'absorption, pour un Cr se trouvant théoriquement en symétrie O_h et pour lequel le couplage spin-orbite est inexistant. Ceci donne lieu à une incertitude sur la valeur de B ainsi que sur celle de Δ_o. Dans une autre mesure, les valeurs de Δ_o et B sont également dépendantes du traitement du fond d'absorption. Les incertitudes données dans la littérature portant sur cette partie technique, il est difficile d'évaluer l'erreur totale commise. Ceci peut expliquer les deux valeurs de B différentes données pour le même minéral, et on comprend la difficulté de comparer des références différentes et des minéraux différents. Le rapport $\frac{\Delta_o}{B}$ augmente avec la concentration en Cr dans α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3, mais diminue dans les deux solutions solides de grenats. Ainsi, il ne semble pas y avoir de corrélation entre la variation de Δ_o, de B et celle de $\frac{\Delta_o}{B}$ lorsque la concentration en Cr augmente. On constate néanmoins que la covalence de la liaison chimique Cr-O est modifiée, sans qu'il soit possible pour autant de dégager une variation commune à tous les systèmes.

7.2.3 Variation du champ cristallin dans les minéraux dilués

Nous allons maintenant faire le même raisonnement en comparant les distances $\bar{R}_{Cr-O}$ et les valeurs de B obtenues dans des minéraux dilués présentant des valeurs de champ cristallin différentes.

Variation de la distance $\bar{R}_{Cr-O}$

Au vu des données reportées dans le tableau 7.8, la distance $\bar{R}_{Cr-O}$ la plus courte est observée dans le pyrope chromifère (1.96 Å), pour lequel on observe une valeur relativement élevée de Δ_o (2.24 eV). La distance la plus longue est observée dans le grossulaire chromifère (1.99 Å), qui présente une valeur de Δ_o beaucoup plus faible (2.06 eV). L'émeraude est le minéral pour lequel la valeur de Δ_o est la plus faible (2.00 eV), mais la distance Cr-O n'y est pas la plus grande : elle est en effet voisine de celles observées dans le spinelle (1.98 Å) et dans l'alexandrite (1.98 Å et 1.97 Å, cette deuxième distance étant associée à la valeur de Δ_o la plus élevée). Il ne semble pas à première vue exister de relation simple entre la valeur de Δ_o et celle de $\bar{R}_{Cr-O}$: à distance Cr-O voisine, on observe aussi bien un champ cristallin élevé qu'un champ cristallin faible dans les minéraux dilués.

On pourrait néanmoins opposer l'argument que la prise en compte de la précision sur les distances Cr-O (0.01 Å pour l'expérience, inconnue sur le calcul dans l'alexandrite) permettrait

	minéral dilué	Δ_o (eV)	$\bar{R}_{Cr-O}$ (Å)	groupe ponctuel de symétrie (site du Cr)
émeraude	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}	2.00 [a]	1.97_5 [b]	D_3 [b]
grossulaire	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.06 [c]	1.99	C_{3i}
alexandrite	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+}	2.19 [a]	1.98 [d]	C_s [d,e]
pyrope	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.23 [f]	1.96 [g]	C_{3i} [g]
rubis	α-Al_2O_3:Cr^{3+}	2.24 [h]	1.96_5 [i]	C_3 [i]
spinelle	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	2.30 [j]	1.98 [k]	D_{3d} [k]
alexandrite	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+}	2.53 [d]	1.97 [d]	C_i [d,e]

Table 7.8: Distances moyennes Cr-O, champ cristallin octaédrique et groupe ponctuel de symétrie du site du Cr dans sept minéraux dilués. Nous donnons la distance expérimentale obtenue par EXAFS avec une précision de ± 0.01, sauf pour $BeAl_2O_4$:Cr^{3+} pour lesquel les distances ont été seulement calculées [41]. Les références citées sont : *a* : [20], *b* : [45], *c* : [74], *d* : [41], *e* : [34], *f* : [120], *g* : [69], *h* : [103], *i* : [47], *j* : [119] et *k* : [68].

de séparer les minéraux en deux groupes : d'une part les verts, pour lesquels le champ cristallin est faible et la distance Cr-O voisine de 1.98 Å - 1.99 Å, et d'autre part les rouges, pour lesquels le champ cristallin est élevé et la distance Cr-O voisine de 1.96 Å - 1.97 Å. Si l'on raisonne de façon plus quantitative et que l'on considère par exemple l'émeraude et le spinelle chromifère, la variation de 15 % sur Δ_o devrait s'accompagner d'une variation de 3 % sur $\bar{R}_{Cr-O}$ (environ 0.06 Å) : une telle variation serait alors visible en EXAFS, compte tenu de la précision accessible. En revanche, si l'on compare maintenant le grossulaire et le pyrope chromifères, la variation de 8 % sur le champ cristallin est compatible avec la variation de 0.03 Å sur la distance moyenne Cr-O. Dans ce cas, il faut noter que la symétrie du site du Cr est la même (C_{3i}). Néanmoins, celle-ci est aussi très proche de celle du spinelle D_{3d} et de l'émeraude D_3.[2] Il est donc difficile de conclure sur une possible influence de la symétrie du site du Cr : pour mener plus loin cette réflexion, il faudrait effectuer des investigations sur d'autres grenats chromifères, comme $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}, pour lesquels la distance $\bar{R}_{Cr-O}$ et la valeur de Δ_o ne sont pas encore connues.

Au vu de ces résultats, nous concluons donc que la variation de Δ_o dans les minéraux chromifères dilués ne peut être expliquée par une variation seule de $\bar{R}_{Cr-O}$, à l'image de ce qui été observé dans les solutions solides, exception faite de la comparaison entre le grossulaire et le pyrope.

Variation du paramètre de Racah B

Dans les minéraux dilués, dont les données sont présentées dans le tableau 7.9, la valeur de B est la plus importante dans l'émeraude (0.097 eV), pour laquelle Δ_o a la valeur la plus faible (2.00 eV). La valeur de B est la plus faible dans l'alexandrite (0.069 eV), ce qui indique une covalence importante de la liaison Cr-O. La valeur du champ cristallin est assez élevée (2.19 eV). Néanmoins, le site du Cr y est fortement distordu, ce qui peut induire une incertitude sur la valeur de Δ_o et de B. On peut constater que la valeur du paramètre de Racah semble globalement inférieure dans les minéraux présentant une valeur élevée de champ cristallin, même si cette tendance n'apparaît pas monotone avec la variation de Δ_o. Là encore, l'imprécision sur

2. Pour ces quatre minéraux, on a six distances Cr-O égales.

	minéral dilué	Δ_o (eV)	B (eV)	$\frac{\Delta_o}{B}$
émeraude	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}	2.00 [a]	0.097 [a]	20.6
grossulaire	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.06 [b]	0.081 [b]	25.4
alexandrite	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+} (site C_s)	2.19 [a]	0.069 [a]	31.7
pyrope	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}	2.23 [c]	0.076 [c]	29.3
rubis	α-Al_2O_3:Cr^{3+}	2.24 [d]	0.080 [d] / 0.079 [e]	28.0 / 28.3
spinelle	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	2.30 [e]	0.083 [d] / 0.076 [e]	27.7 / 30.3

Table 7.9: Evolution du champ cristallin Δ_o, du paramètre de Racah B, et de leur rapport dans les minéraux dilués. Les références citées a : [20], b : [74], c : [120], d : [103] et e : [119].

	minéral	$\bar{R}_{Cr-O}$	Δ_o (eV)	B(eV)	$\frac{\Delta_o}{B}$
eskolaïte	α-Cr_2O_3	1.98 [a]	2.07 [b]	0.058 [c]	35.7
magnésiochromite	$MgCr_2O_4$	1.99_5 [d]	2.13 [b]	0.078 [b]	27.3
knorringite	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$	1.95_4	2.14 [e]	0.088 [e]	24.3
ouvarovite	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	1.99_4 [f]	1.98 [g]	0.087 [g]	22.7

Table 7.10: Evolution du champ cristallin Δ_o, du paramètre de Racah B, et de leur rapport dans les pôles pures concentrés. Les références citées sont : a : [94], b : [103], c : [48], d : [61], e : [119], f : [5] et g : [4].

la valeur de B ne nous permet pas de dégager une tendance univoque. Parallèlement, la valeur de $\frac{\Delta_o}{B}$ augmente globalement lorsque Δ_o augmente. La comparaison effectuée suggère donc une influence de la composition chimique de la structure hôte sur la nature de la liaison chimique Cr-O. Une covalence faible semble donc plutôt être associée aux faibles valeurs de champ cristallin dans les minéraux dilués, ce qui n'est pas le cas dans les solutions solides.

7.2.4 Variation du champ cristallin dans les termes concentrés

On considère maintenant uniquement les termes concentrés (pôles purs) des différentes solutions solides, α-Cr_2O_3, $MgCr_2O_4$, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, dont les données (rapportées dans les tableaux 7.6 et 7.7) sont résumées dans le tableau 7.10.

Variation de la distance $\bar{R}_{Cr-O}$

La variation de 8 % sur Δ_o entre $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ est compatible avec la variation de 0.04 Å sur $\bar{R}_{Cr-O}$. De même, la variation de 3 % sur Δ_o entre α-Cr_2O_3 et $MgCr_2O_4$ peut être expliquée par la variation de 0.015 Å sur $\bar{R}_{Cr-O}$. En revanche, la valeur voisine du champ cristallin observée dans $MgCr_2O_4$ et $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ est incompatible avec la différence de 0.041 Å sur la distance Cr-O. Inversement, celle-ci est voisine dans $MgCr_2O_4$ et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, alors qu'il y a un écart de 7 % sur les valeurs de Δ_o. Si l'on compare α-Cr_2O_3 et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$, la différence sur $\bar{R}_{Cr-O}$ est trop importante pour expliquer une aussi faible variation du champ cristallin. Nous allons donc maintenant voir comment le paramètre de Racah est modifié pour les trois comparaisons effectuées.

Variation du paramètre de Racah B

Les données du tableau 7.7 montrent que la valeur du paramètre de Racah est voisine pour l'ouvarovite ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$) et la knorringite ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$), indiquant que la nature de la liaison chimique Cr-O est semblable. Pour ces deux minéraux, il semble donc que la variation du champ cristallin est entièrement expliquée par la variation seule de $\bar{R}_{Cr-O}$. Pour l'eskolaïte (α-Cr_2O_3) et la magnésiochromite ($MgCr_2O_4$), alors que la variation de Δ_o semble compatible avec celle de $\bar{R}_{Cr-O}$, la liaison Cr-O est fortement plus covalente dans α-Cr_2O_3. Enfin, si l'on compare les valeurs de B entre magnésiochromite/knorringite, magnésiochromite/ouvarovite et eskolaïte/knorringite, on constate que la covalence de la liaison Cr-O est différente.

7.2.5 Conclusion

Les résultats précédents montrent que la variation de la distance moyenne Cr-O peut expliquer à elle seule les différences du champ cristallin uniquement pour trois des systèmes comparés : $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} / $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} (pyrope/grossulaire), $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ / $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (knorringite/ouvarovite) et α-Cr_2O_3 / $MgCr_2O_4$ (eskolaïte/magnésiochromite). Pour ce dernier, nous avons néanmoins observé une covalence différente de la liaison Cr-O. Les spécificités observées pour les grenats pourraient être liées à la symétrie du site du Cr mais demandent à être confimées par des investigations complémentaires sur les minéraux $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}, $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$, par spectroscopies EXAFS et d'absorption optique. Dans l'ensemble des solution solides et lorsque l'on compare les autres minéraux dilués deux à deux, la variation de $\bar{R}_{Cr-O}$ ne permet pas d'expliquer entièrement les variations de champ cristallin, et on constate une modification de la covalence de la liaison Cr-O. Lorsque le Cr se trouve à l'état dilué, il semble que les faibles valeurs de champ cristallin soient plutôt associées à une liaison Cr-O moins covalente.

Ceci permet de généraliser les limites du modèle de charges ponctuelles, déjà évoquées par E. Gaudry dans sa thèse à propos de la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 et de la comparaison entre rubis et émeraude [44]. Il s'avère donc nécessaire de prendre en compte la variation de la liaison chimique pour décrire de façon satisfaisante les variations du champ cristallin, afin de pouvoir comparer l'ensemble des minéraux, concentrés comme dilués. Nous allons donc maintenant poursuivre l'analyse de cette évolution en allant au-delà du modèle de charges ponctuelles, de façon à examiner de façon plus détaillée l'influence des ingrédients manquants, *i.e.*, l'influence des autres voisins du Cr, via la liaison chimique Cr-O et la symétrie du site du Cr.

7.3 Au delà du modèle de charges ponctuelles

7.3.1 Contribution électrostatique des ions du solide

La méthode exposée dans la Ref. [43], basée sur des calculs DFT, permet de prendre en compte les effets non-locaux s'exerçant sur la liaison Cr-O ainsi que la symétrie du site du Cr. Son principe a déjà été détaillé dans la première partie de ce manuscrit (chapitre 1), mais elle a depuis été appliquée au cas du spinelle [42], en utilisant la distance Cr-O publiée dans [68]. Je vais donc rediscuter les hypothèses qui la sous-tendent au vu des résultats obtenus sur le calcul du champ cristallin pour le spinelle. Cette méthode a été utilisée pour calculer la valeur du champ cristallin dans différents minéraux chromifères dilués (émeraude, rubis, alexandrite) [43, 41]. La prise en compte de l'environnement à moyenne et longue distance autour du Cr (les distances Cr-O étant fixées à leurs valeurs expérimentales) permet d'obtenir un meilleur accord

entre la valeur de Δ_o expérimentale et celle calculée, par rapport au calcul réalisé sur un octaèdre CrO_6^{9-} isolé. Ceci montre l'importance de l'influence du solide sur le champ cristallin : dans le rubis, les ions deuxièmes voisins (principalement) génèrent un champ électrostatique additionnel sur l'ion central, qui affecte la séparation entre les orbitales d via la symétrie du site du Cr. Dans ce modèle, le cristal est en revanche purement ionique : les charges des ions sont prises égales à leur valeur nominale. Les résultats obtenus pour le rubis, l'émeraude et l'alexandrite sont en bon accord avec l'expérience. En revanche, dans le cas du spinelle, on observe une différence importante, étonnante au premier abord compte-tenu du succès de cette méthode sur les autres minéraux (voir tableau 7.11).

L'incertitude donnée sur la distance Cr-O dans le spinelle ($\pm$ 0.01 Å) n'est pas responsable du désaccord observé, car le calcul effectué avec une distance de 1.995 Å (qui est la valeur observée dans $MgCr_2O_4$) n'est pas en aussi bon accord avec l'expérience que ce qui est constaté pour les autres minéraux. La différence entre les deux calculs est en effet faible. Le cas du spinelle montre donc que la contribution électrostatique additionelle, due à l'environnement à moyenne et longue distance autour du Cr via la symétrie du site du Cr, ne permet pas de rationaliser à elle seule les différences de champ cristallin entre les minéraux dilués, même si elle donne la bonne tendance.

Une explication possible est que les charges des ions ne doivent pas systématiquement être prises à leur valeur nominale, comme la variation du paramètre de Racah le suggère. Les auteurs évoquent cette possibilité en considérant la différence de coloration entre rubis et eskolaïte. Avec la procédure utilisée, il n'est en effet pas possible d'observer des différences significatives sur le champ cristallin, puisque les distances Cr-O dans le rubis et l'eskolaïte sont voisines, que la symétrie (C_3) est la même, et que la charge nominale des ions Al^{3+} et Cr^{3+} est la même. Ces auteurs suggèrent donc de diminuer la charge du Cr dans l'eskolaïte afin de tenir compte de la covalence plus importante de la liaison Cr-O. Cette possibilité ouvre donc la voie au calcul du champ cristallin dans les termes chromifères concentrés. Concernant les termes dilués et le désaccord constaté pour le spinelle, un meilleur accord pourrait peut-être être obtenu en diminuant les charges des ions dans le calcul du spinelle : nous avons observé en effet que le paramètre de Racah est plus important dans l'émeraude que dans le spinelle, et que, en conséquence, la covalence de la liaison Cr-O est plus importante dans ce dernier. Néanmoins, la valeur de B pour le spinelle est voisine de celle dans le rubis : on doit donc s'attendre *a priori* à ce que la valeur des charges des ions soit semblable, si toutefois B est réellement une mesure directe de celles-ci. Il est par ailleurs possible que, la symétrie du site du Cr étant différente dans le spinelle et le rubis, la contribution électrostatique du reste du cristal ne puisse pas être interprétée simplement et que la diminution des charges produira effectivement l'amélioration

	minéral	$\bar{R}_{Cr-O}$	Δ_o (eV) exp	Δ_o (eV) calc
émeraude	$Be_3Si_6Al_2O_{18}$:Cr^{3+}	1.97	2.00 [a]	1.95 [b]
rubis	α-Al_2O_3:Cr^{3+}	1.97	2.24 [c]	2.25 [b]
alexandrite	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+} (site C_s)	1.98	2.19 [d]	2.20 [d]
alexandrite	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+} (site C_i)	1.97	2.53 [d]	2.59 [d]
spinelle	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	1.98	2.30 [e]	2.56 [f]
alexandrite	$MgAl_2O_4$:Cr^{3+}	1.995	2.30 [e]	2.48 [f]

Table 7.11: Comparaison entre les valeurs de Δ_o expérimentale et calculée dans les minéraux dilués. Les références citées sont : a : [20], b : [43], c : [103], d : [41], e : [119] et f : [42].

escomptée.

Ceci montre néanmoins les limites d'une vision électrostatique pour comprendre la variation du champ cristallin : on ne peut pas se contenter de la structure géométrique autour du Cr, même étendue à longue distance, et il faut prendre en compte la structure électronique. Modifier la charges des ions revient effectivement à considérer l'existence de la covalence pour la liaison chimique. Sur des termes purs ou dilués (comme le cas d'un atome de Cr isolé), cet ajustement de la charge des ions paraît envisageable, mais il est certainement plus compliqué pour des systèmes complexes, lorsque la concentration en Cr est intermédiaire ou lorsque le minéral présente un désordre cationique important, comme les échantillons naturels. Une façon de s'affranchir de cette difficulté serait de prendre en compte dans le calcul la véritable distribution de charges.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons confirmé les limites du modèle de charges ponctuelles : la variation de la distance moyenne Cr-O n'est pas suffisante pour expliquer les variations de champ cristallin au sein des solutions solides, entre minéraux dilués et entre minéraux concentrés. La prise en compte de l'environnement structural à longue distance autour du Cr améliore cette vision, indiquant qu'un modèle limité à la première sphère de coordination ne permet pas de décrire quantitativement les variations du champ cristallin. Néanmoins, une vision électrostatique dans laquelle la charge des ions est fixée à sa valeur nominale ne semble toujours pas suffisante pour reproduire quantitativement les variations de Δ_o. Il apparaît donc nécessaire de prendre en compte en plus la structure électronique autour du Cr, comme l'indique la variation du paramètre de Racah (et donc celle de la covalence de la liaison Cr-O) pour décrire plus finement celles-ci. Il faut rappeler également que la compréhension complète de la couleur nécessite de connaître l'origine des variations de la fenêtre de transmission dans le visible, et pas seulement de celles du champ cristallin : il faut donc pouvoir déterminer ce qui influence sa position (liée à celle des deux bandes d'absorption) et sa largeur (liée à la valeur de B).

Nous avons évoqué à plusieurs reprises la difficulté de déterminer avec précision les valeurs de Δ_o et de B à partir des spectres optiques, compte tenu du fait que la distorsion de site et le couplage spin-orbite ne sont pas pris en compte dans les formules permettant de les calculer. La complexité des minéraux naturels, qui sont des solutions solides présentant un désordre cationique important, s'ajoute encore à cela : dans le pyrope chromifère, on observe une variabilité importante des valeurs de Δ_o et de B en fonction de la composition du grenat [2]. La variation de B s'explique par le fait que la nature des deuxièmes voisins du Cr, en particulier, modifie probablement celle des O premiers voisins du Cr et donc la covalence de la liaison Cr-O. La variation de Δ_o peut être due à la modification de la covalence comme celle de la distance Cr-O : dans la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3, l'augmentation de la concentration en Cr induit l'augmentation progressive de la distance moyenne Cr-O (de 1.96_5 Å à 1.98 Å [48]) avec une forte diminution de B. Dans les grenats pyrope et grossulaire, la substitution Mg/Ca provoque l'allongement de la distance moyenne Cr-O (de 1.96 Å à 1.99 Å), mais en revanche B reste pratiquement constant. Il semble donc nécessaire de préciser le rôle des deuxièmes voisins dans la modification de la distance Cr-O et de la liaison chimique.

Troisième partie

Environnement électronique autour du chrome - Lien avec l'absorption optique

Introduction

Dans la deuxième partie, nous avons mis en évidence que les différences observées sur la valeur de champ cristallin dans les cristaux contenant du chrome nécessitent de déterminer l'environnement géométrique relaxé autour du Cr, en particulier, la distance Cr-O et la symétrie du site de substitution. Nous avons également conclu que ces variations de champ cristallin ne peuvent être rationalisées entièrement sur la base d'arguments structuraux, et qu'il faut prendre en compte l'environnement électronique du Cr, via la covalence de la liaison chimique et l'environnement à moyenne distance (nature des voisins). Ceci fait l'objet de la troisième partie de ce manuscrit, dans laquelle on s'intéresse au lien entre les propriétés spectroscopiques du Cr et son environnement électronique. Pour cela, nous avons utilisé des spectroscopies de cœur (XANES et XES), combinées à une approche théorique couplant calculs monoélectroniques et multiélectroniques. La compréhension fine des transitions quadrupolaires quadrupolaires électriques $1s$-$3d$ présente un intérêt particulièrement important, puisque les orbitales $3d$ sont par ailleurs impliquées dans les processus de coloration.

Le premier chapitre est consacré à une étude détaillée du pré-seuil K du Cr dans le spinelle. Le dichroïsme linéaire naturel du cristal cubique a été utilisé de façon à obtenir des informations sur l'environnement structural et électronique local du Cr (champ cristallin, distorsion trigonale du site de substitution, covalence de la liaison Cr-O, couplage spin-orbite, hybridation p-d). Le spinelle a donc été pris comme composé modèle afin de tester la possibilité d'utiliser la dépendance angulaire du pré-seuil K comme une sonde des orbitales $3d$. Pour simuler le signal dichroïque expérimental, nous avons comparé deux approches théoriques (monoélectronique et multiélectronique).

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude de systèmes complexes (solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, grenats dilués de composition différente, paires Fe-Ti dans le corindon) pour lesquels nous mettons en évidence une modification des propriétés spectroscopiques du Cr en fonction de son environnement structural et électronique. Nous présentons des pistes de réflexion pour interpréter les variations observées sur les spectres XANES et XES au seuil K du Cr et tenter de les relier à la modification des paramètres mesurés en absorption optique . Dans le cas des grenats, nous nous sommes par ailleurs intéressés au pré-seuil K du Cr, de façon à rationnaliser l'influence des seconds voisins du Cr sur la séparation $t_{2g} - e_g$: en particulier, nous avons tâché de séparer leur contribution purement structurale (via la modification de la distance Cr-O) de leur contribution purement électronique à la nature de la liaison Cr-O. Enfin, l'exemple des paires Fe-Ti dans le corindon a été considéré : l'influence de l'environnement à moyenne distance sur les propriétés spectroscopiques de l'impureté colorante prend ici toute sa dimension, car le couplage entre ions $3d$ donne lieu à un transfert de charge d'intervalence, tenu pour responsable de la couleur du saphir bleu. Bien que ce cas n'ait pas été étudié jusqu'ici dans cette thèse, il nous a semblé intéressant de ne pas nous limiter aux minéraux chromifères, afin de discuter la possibilité de traiter de tels systèmes complexes grâce à de nouveaux outils théoriques comme

l'approche monoélectronique DFT+U et la fonctionnelle de pénalité.

Chapitre 8

Dépendance angulaire du pré-seuil K du chrome : comment sonder les orbitales $3d$

Ce chapitre est consacré à l'étude théorique et expérimentale de la dépendance angulaire du pré-seuil K du Cr^{3+} en substitution dans le spinelle. Cette étude fait l'objet d'un article, publié dans *Physical Review B* [67], dont on rappelle les principaux résultats avant de le reproduire dans son intégralité. On détaillera dans une troisième section les aspects expérimentaux et certains points abordés dans la discussion.

8.1 Résumé étendu de l'article

8.1.1 Méthodes

La spectroscopie XANES permet de sonder l'environnement géométrique et électronique local autour de l'atome absorbeur. En particulier, la position et l'intensité des structures visibles dans le pré-seuil K (dues à des transitions quadrupolaires électriques $1s \rightarrow 3d$) sont sensibles à la coordinence, la symétrie du site, l'état rédox de l'élément ainsi qu'au degré d'hybridation entre orbitales d et p. Ce type de renseignements est couramment obtenu par comparaison avec des composés de référence bien caractérisés (analyse "fingerprint") : pour cela, l'utilisation d'échantillons sous forme de poudres, fournissant un signal isotrope, est suffisante. En revanche, l'accès à des données quantitatives fiables (valeur du champ cristallin, distorsion du site, covalence de la liaison Cr-O, hybridation p-d) ainsi que l'interprétation fine des transitions nécessitent l'utilisation de monocristaux orientés, pour lesquels on fait varier la direction $\hat{\mathbf{k}}$ et la polarisation $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ du faisceau de rayons X, de façon à conserver la totalité de l'information électronique et structurale traduite dans le spectre XANES. Pour les composés cubiques comme le spinelle, le dichroïsme naturel linéaire est visible pour les transitions quadrupolaires électriques uniquement, car les transitions dipolaires électriques (qui contribuent de façon majoritaire au seuil K) ne montrent pas de dépendance angulaire. Nous avons montré au chapitre 4 que le site du Cr en substitution dans le spinelle est centrosymétrique, ce qui implique que les transitions visibles dans le pré-seuil sont dues uniquement à des transitions $1s \rightarrow 3d$. Ainsi, la dépendance angulaire du pré-seuil K du Cr permettra de sonder directement et exclusivement ses orbitales $3d$. Bien que le dichroïsme linéaire naturel du cristal contienne des informations quantitatives sur l'environnement structural et électronique local du Cr, leur obtention n'est pas directe pour trois raisons.

L'interprétation fine du pré-seuil K nécessite de simuler les spectres expérimentaux. Dans ce but, l'approche multiélectronique est généralement plus adaptée, car l'état excité est un état localisé dans lequel les interactions multiélectroniques sont importantes (entre électrons $3d$ d'une part, entre ceux-ci et le trou de cœur d'autre part). Elle a été appliquée avec succès dans plusieurs systèmes pour le calcul de pré-seuils [10, 132]. Cette approche offre la possibilité de remonter aux paramètres de champ cristallin et à des paramètres électroniques (facteur de réduction des intégrales de Slater et du couplage spin-orbite), par ajustement du spectre calculé par rapport à l'expérience. L'intensité du spectre calculé est directement comparable à celle du spectre expérimental, car la section efficace (en Å^2) est normalisée par l'absorption d'un atome isolé [57]. Elle ne permet pas en revanche de calculer le seuil d'absorption (hormis par une transition localisée vers les états vides p du Cr), car la structure du solide n'est pas prise en compte. Il est par ailleurs nécessaire de recaler de quelques eV la position en énergie des transitions.
L'approche monoélectronique est habituellement dédiée à l'étude d'états délocalisés (seuils K par exemple), mais elle a montré des résultats satisfaisants pour l'étude des pré-seuils K du Ti et du Fe [66, 23, 140, 136]. Cette méthode présente l'avantage d'être sans paramètres (hormis ceux des pseudopotentiels et le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation). Les calculs ont été effectués en utilisant la polarisation de spin : le Cr^{3+} ayant une configuration électronique $[Ar]3d^3$, il semble en effet intéressant de pouvoir interpréter l'origine des transitions $1s \rightarrow 3d$. Il faut mentionner que dans le calcul, seule la valeur de $S_z = \frac{3}{2}$ (et non pas celle de S) peut être imposée. De plus, la position des transitions est calculée par rapport au niveau de Fermi, pris comme zéro, ce qui implique qu'il faut recaler la position en énergie du spectre théorique sur le spectre expérimental. De même, l'intensité du spectre calculé doit être renormalisée. Néanmoins, il faut souligner le fait que le rapport des sections efficaces dipolaire et quadrupolaire électriques n'est pas un paramètre à ajuster, de même que la position du pré-seuil par rapport au seuil. Dans l'approche monoélectronique, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Les interactions électroniques, dans l'état fondamental comme dans l'état excité, sont prises en compte de façon moyenne via la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il n'est enfin pas possible d'extraire les paramètres de champ cristallin.

La dépendance angulaire du cristal n'est pas égale à celle d'un site individuel, car il existe quatre sites de substitution équivalents dans la maille unitaire du spinelle, qui sont orientés différemment par rapport au faisceau de rayons X. Pour chaque site, la section efficace d'absorption quadrupolaire électrique est différente, celle du cristal étant une moyenne sur les sites équivalents. Pour remédier à cette difficulté, il est nécessaire de mettre en œuvre la méthodologie présentée dans la publication du chapitre 3, de façon à relier les propriétés spectroscopiques d'un site à celles du cristal. Ce développement théorique est d'autant plus nécessaire que les calculs multiélectroniques sont menés pour un seul site, dans un repère dont le choix est lié à la symétrie du groupe ponctuel (D_{3d}) : en théorie des groupes, l'axe z est choisi parallèlement à l'axe trigonal, ce qui complique la reconstruction de la dépendance angulaire du cristal cubique pour lequel le repère choisi est celui lié aux axes. Nous avons donc appliqué les résultats de l'analyse utilisant les tenseurs sphériques, afin de relier l'expression des sections efficaces dipolaire et quadrupolaire électriques pour un site de symétrie D_{3d}, à celle établie pour le cristal cubique, qui comporte quatre sites équivalents. Ce travail nous a également amené à réduire le nombre de calculs effectués dans l'approche monoélectronique, en déterminant à partir de l'expression des opérateurs de transition si plusieurs sites donnent le même spectre dans une orientation donnée.

La détermination des paramètres de champ cristallin est habituellement soumise

à deux difficultés. D'une part, la présence du trou de cœur sur l'orbitale $1s$ dans l'état excité exclut, en principe, de pouvoir comparer les paramètres de champ cristallin obtenus en absorption X à ceux de l'absorption optique. D'autre part, les paramètres pouvant être ajustés dans un calcul multiélectronique (champ cristallin, distorsion, covalence, transfert de charge) sont nombreux. Dans le cas du spinelle, ces deux difficultés ont été contournées en utilisant les valeurs déterminées en absorption optique [138].

8.1.2 Résultats

Dans le cas du Cr dans le spinelle, nous avons combiné et comparé les résultats de ces deux méthodes théoriques, de façon à avoir une compréhension la plus complète possible des transitions $1s \rightarrow 3d$: ceci nous a également permis de dégager les ingrédients (champ cristallin, distorsion, interactions électroniques) nécessaires à la simulation du pré-seuil K.

Les calculs monoélectroniques montrent que les transitions dipolaires électriques ne contribuent pas aux structures visibles dans le pré-seuil, de façon cohérente avec le fait que le site du Cr est centrosymétrique. Cette approche permet d'avoir une vision claire et simple de l'attribution des transitions quadrupolaires électriques en terme de spin, qui est cohérente avec une image monoélectronique atomique. La distorsion trigonale n'est pas visible. Si le nombre de pics est bien reproduit par le calcul, en revanche, le dichroïsme n'est pas simulé correctement. Ceci peut être attribué au fait que les interactions interélectroniques ne sont que partiellement prises en compte dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

Les calculs multiélectroniques reproduisent bien la dépendance angulaire du cristal, sans qu'aucun paramètre n'ait été ajusté (les paramètres de champ cristallin et le facteur de réduction des intégrales de Slater sont ceux de Wood *et al.* [138]). Les ingrédients nécessaires pour reproduire le dichroïsme sont le champ cristallin et les répulsions électroniques $3d$-$3d$. L'effet du couplage spin-orbite et de la répulsion coulombienne $1s$-$3d$ est en effet négligeable. Nos résultats montrent que l'intensité du pré-seuil (prise au maximum) n'excède pas 3.5 % de celle du seuil : la contribution du fond non-structuré dipolaire est d'environ 1 %, alors que les transitions quadrupolaires électriques représentent 2.5 % du seuil. Enfin, nous avons constaté que la distorsion trigonale affecte peu la dépendance angulaire par rapport à un calcul effectué dans le groupe O_h, ce qui est cohérent avec le fait que le site du Cr dans le spinelle est peu distordu. Si cette distorsion est accentuée en modifiant les paramètres de la distorsion, on constate que le spectre isotrope est peu modifié, alors que le signal dichroïque est beaucoup plus sensible. Ceci permet de conclure que l'obtention d'informations quantitatives fiables sur la distorsion d'un site de substitution ne peut être réalisée qu'à partir de mesures réalisées sur des monocristaux, en utilisant le dichroïsme.

8.2 Publication

X-ray linear dichroism in cubic compounds: The case of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$

Amélie Juhin,[1,*] Christian Brouder,[1] Marie-Anne Arrio,[1] Delphine Cabaret,[1] Philippe Sainctavit,[1] Etienne Balan,[1,2] Amélie Bordage,[1] Ari P. Seitsonen,[1] Georges Calas,[1] Sigrid G. Eeckhout,[3] and Pieter Glatzel[3]

[1]*Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR CNRS 7590, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 & Paris 7, IPGP, 4 Place Jussieu, 75052 Paris Cedex 05, France*

[2]*Institut de Recherche pour le Développement (IRD), UR T058, 213 rue La Fayette, 75480 Paris Cedex 10, France*

[3]*European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France*

(Received 9 June 2008; revised manuscript received 25 September 2008; published 7 November 2008)

The angular dependence (x-ray linear dichroism) of the Cr *K* pre-edge in $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ spinel is measured by means of x-ray absorption near-edge structure spectroscopy and compared to calculations based on density functional theory (DFT) and ligand field multiplet (LFM) theory. We also present an efficient method, based on symmetry considerations, to compute the dichroism of the cubic crystal starting from the dichroism of a single substitutional site. DFT shows that the electric dipole transitions do not contribute to the features visible in the pre-edge and provides a clear vision of the assignment of the $1s \rightarrow 3d$ transitions. However, DFT is unable to reproduce quantitatively the angular dependence of the pre-edge, which is, on the other side, well reproduced by LFM calculations. The most relevant factors determining the dichroism of Cr *K* pre-edge are identified as the site distortion and $3d$-$3d$ electronic repulsion. From this combined DFT, LFM approach is concluded that when the pre-edge features are more intense than 4% of the edge jump, pure quadrupole transitions cannot explain alone the origin of the pre-edge. Finally, the shape of the dichroic signal is more sensitive than the isotropic spectrum to the trigonal distortion of the substitutional site. This suggests the possibility to obtain quantitative information on site distortion from the x-ray linear dichroism by performing angular dependent measurements on single crystals.

DOI: 10.1103/PhysRevB.78.195103 PACS number(s): 61.72.Bb, 78.70.Dm, 71.15.Mb

I. INTRODUCTION

Transition metal elements play an essential role in physics (magnetic materials, superconductors, etc.), coordination chemistry (catalysis and metalloproteins), or geophysics ($3d$ elements are major constituents of the Earth and planets). To understand the properties that transition elements impart to the materials they are inserted in, x-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy has been widely used since it provides unique information on their local surrounding and electronic structure. In particular, the position and intensity of the localized transitions observed at the *K* pre-edge ($1s \rightarrow 3d$ transitions) are sensitive to the cation oxidation state, the geometry of its environment (coordination number and symmetry), and the degree of admixture between p and d orbitals. For example, the shape and area of the pre-edge are commonly used to quantify the redox states of transition elements in crystals, glasses, and coordination complexes by comparison to those recorded on reference compounds.[1–3] However, it is not straightforward to obtain this kind of information on single crystals. Indeed, it is well known that the XANES spectra of noncubic crystals show an angular dependence when the polarization and the direction of the incident x-ray beam (here, designated as unit vectors, $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$, respectively) are varied. For cubic crystals, the problem may seem at first sight more simple. Electric dipole transitions (e.g., $1s \rightarrow p$ transitions) are isotropic. They contribute mainly not only to the edge but also to the pre-edge if one of the three following situations is encountered: (i) there is p-d intrasite hybridization (e.g., the crystallographic site does not show an inversion center), (ii) the thermally activated vibrations remove the inversion center, and (iii) there is p-d intersite hybridization (in samples highly concentrated in the investigated element). Electric quadrupole transitions are anisotropic and the cubic crystal thus shows an angular dependence. The information carried by the pre-edge features can be derived for cubic crystals by taking advantage of this angular dependence. In particular, the respective proportion of electric dipole and electric quadrupole transitions in the pre-edge can be derived by measuring XANES spectra for various known orientations $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}, \hat{\mathbf{k}})$ of the incident beam.[4] In addition, the symmetry of the crystallographic sites, which host the investigated element, is often a subgroup of the cubic group. The number of equivalent sites is given by the ratio of the multiplicity of the space group and the multiplicity of the point group. The XANES spectrum of the cubic crystal is thus the average over the equivalent sites of the individual site spectra. Hence, the derivation of structural and electronic information for a single site is not straightforward, which makes the use of group theory and theoretical computations mandatory.

Among cubic oxides, spinels have attracted considerable interest for their optical, electronic, mechanical, and magnetic properties.[5–7] In the Earth's interior, the formation of silicate spinels has major geophysical implications.[8] More specifically, $MgAl_2O_4$ spinels are used in a broad range of applications, including optically transparent materials, catalyst supports, nuclear waste management, and cement castables.[9–12] Cr^{3+} often substitutes for Al^{3+} in $MgAl_2O_4$, which causes a red color and makes natural Cr spinels valuable gemstones. Cr^{3+} is intentionally added to high-temperature refractory materials to improve their thermal and mechanical properties.[13] In $MgAl_2O_4$ spinel ($Fd\bar{3}m$ space-group symmetry), Al^{3+} cations occur at octahedral sites,

 ©2008 The American Physical Society

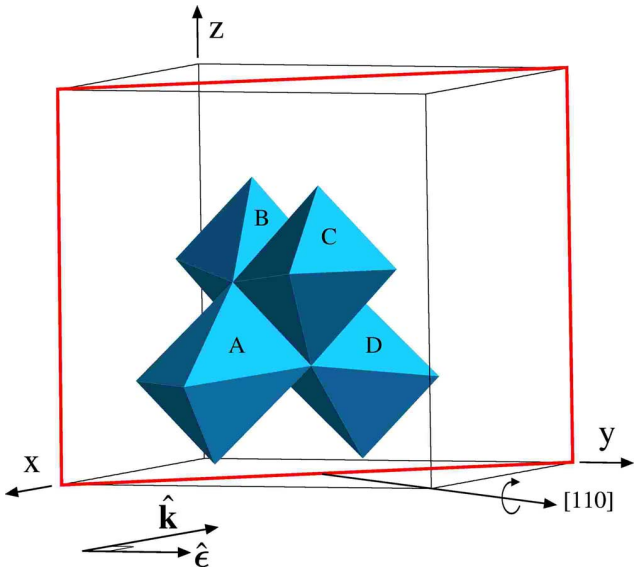

FIG. 1. (Color online) Cubic cell of the spinel structure and experimental setup. The four equivalent octahedral sites are labeled according to the coordinates given in Table I. Site distortion has been slightly exaggerated for clarity. The sample is cut along the (110) plane (red) and rotated along the [110] direction, while $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$ are fixed in the laboratory system. The figure corresponds to the experimental setup taken as starting point ($\alpha_{\text{rot}}=0°$). For this configuration, the [001] axis of the cube is in the vertical plane, perpendicular to $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}=[010]$ and $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$.

which exhibit D_{3d} (or $\bar{3}m$) symmetry and build chains aligned along the six twofold axis of the cubic structure.[14] The number of equivalent octahedral sites in the unit cell is four, denoted hereafter as sites A, B, C, and D, depending on their direction of distortion, either $[\bar{1}11]$, $[11\bar{1}]$, $[111]$, or $[1\bar{1}1]$, respectively (Fig. 1 and Table. I). During the Al to Cr substitution, the local D_{3d} symmetry is retained and the relaxed Cr site remains centrosymmetric, which indicates the absence of Cr $3d$-$4p$ mixing.[15] Hence, the K pre-edge features arise from pure electric quadrupole transitions ($1s \rightarrow 3d$) but an experimental evidence of this is still lacking. As the Cr site remains distorted in the same direction as for the Al site, four equivalent relaxed sites are available for Cr. Hence, the electric dipole and electric quadrupole absorption cross sections, for a given single-crystal configuration, are expected to be different for a Cr impurity located at sites A, B, C, or D since their orientations with respect to the incident beam are different.

In this paper, we compare the experimental angular dependence of the Cr K pre-edge $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ to those obtained by theoretical calculations, combining a monoelectronic approach based on density functional theory (DFT) and multielectronic methods based on the ligand field multiplet (LFM) theory. The monoelectronic approach is usually dedicated to the study of delocalized final states (e.g., the calculation of K-edge spectra) but has also provided satisfactory results for the study of Ti K pre-edge in TiO_2 and $SrTiO_3$ (Refs. 16–19) and also for the study of Fe K pre-edge in FeS_2.[20] The multielectronic approach, usually dedicated to the study of localized final states (e.g., K pre-edge and $L_{2,3}$ edges of $3d$ transition elements), has been successfully applied to the case of K pre-edge in several systems.[21,22] Our aim is to determine the factors (site distortion and electronic interactions) prevailing at the angular dependence of Cr K pre-edge in spinel and to provide a comparison between the monoelectronic and multielectronic approaches. We also present a powerful method, based on symmetry considerations, to reduce the number of calculations needed to reconstruct the angular dependence of the cubic crystal from that of a single site. The paper is organized as follows. Section II is dedicated to the experimental work, including the sample description, the x-ray absorption measurements, and analysis. Section III is devoted to the computational work, including the theoretical framework (Sec. III A) and the details of DFT calculations (Sec. III B 1) and of the multiplet calculations (Sec. III B 2). Results are presented in Sec. IV and discussed in Sec. V.

II. EXPERIMENTS

A natural gem-quality red spinel single crystal from Mogok (Burma), with composition $(Mg_{0.95}Fe_{0.01})_{0.96}(Al_{2.02}Cr_{0.01})_{2.03}O_4$, was investigated (for details, see Ref. 15). The single crystal was cut along the (110) plane (plotted in red on Fig. 1) and orientated according to the Laue method.

Cr K-edge (5989 eV) XAS spectra were collected at room temperature at beamline ID26 of the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France).[23] The energy of the incident radiation was selected using a pair of He-cooled Si crystals with (111) orientation. The spot size on the sample was approximately 250×50 μm^2. The orientated sample

TABLE I. Coordinates of Cr atom and direction of site distortion for the four equivalent substitutional sites belonging to the rhombohedral unit cell. We also give the coordinates of the 12 other sites obtained from the previous by the three translations of the *fcc* lattice (see text and Fig. 1).

Site identification	Direction of site distortion	Cr coordinates in rhombohedral unit cell	Cr coordinates in cubic cell
A	$[\bar{1}11]$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$, $(0,\frac{3}{4},\frac{1}{4})$, $(0,\frac{1}{4},\frac{3}{4})$
B	$[11\bar{1}]$	$(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2})$	$(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{4},\frac{3}{4},0)$, $(\frac{3}{4},\frac{1}{4},0)$
C	$[111]$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(0,0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0,0)$
D	$[1\bar{1}1]$	$(\frac{1}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{4})$	$(\frac{3}{4},\frac{1}{2},\frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4},0,\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4},0,\frac{1}{4})$

was placed on a rotating holder at 45° with respect to the incident beam and turned around the [110] direction from a rotation angle α_{rot}. The starting configuration ($\alpha_{rot}=0°$) corresponds to $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[010]$ and $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$ (see Fig. 1). The ($\alpha_{rot}=90°$) configuration corresponds to $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$ and $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$. For this sample cut and this experimental setup, the maximum variation effect is obtained by subtracting the absorption recorded for $\alpha_{rot}=0°$ from that recorded for $\alpha_{rot}=90°$. One spectrum was recorded every 15° from $\alpha_{rot}=0°$ to $\alpha_{rot}=360°$, which enables us to reconstruct the complete angular dependence of the crystal. The absorption was measured by a photodiode fluorescence detector. For each α_{rot} angle, ten pre-edge spectra ranging from 5987 to 5998 eV were recorded with an energy step of 0.05 eV and averaged. Two additional scans were recorded between 5985 and 6035 eV by step of 0.2 eV in order to merge the pre-edge on the XANES spectrum and two more spectra were recorded between 5950 and 6350 eV by step of 0.5 eV in order to normalize the XANES to the *K*-edge jump far from the edge. Self-absorption effects are negligible because of the low Cr content of the sample.

III. THEORY

In this section, we recall the general expressions of the electric dipole and electric quadrupole absorption cross sections for a cubic crystal and for a site with D_{3d} symmetry (Sec. III A). Then, we use the general method described in Ref. 24 to calculate the angular dependence of the cubic crystal from that of a single site. This framework is illustrated in the particular case of spinel. Finally, we report the details of the monoelectronic and multielectronic calculations performed for substitutional Cr in spinel (Secs. III B 1 and III B 2).

A. Theoretical framework

1. Absorption cross sections for a cubic crystal

The total absorption cross section for a crystal (cubic or noncubic), σ, is expressed as

$$\sigma(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})=\sigma^{D}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})+\sigma^{Q}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}), \tag{1}$$

where σ^D is the electric dipole cross section and σ^Q is the electric quadrupole cross section. The expression given above is valid in the absence of coupling between the electric dipole and the electric quadrupole terms; this condition is fulfilled if the system is either centrosymmetric or if, at the same time, the system is nonmagnetic (no net magnetic moment on the absorbing ion) and one uses exclusively linear polarization. For Cr in $MgAl_2O_4$, the two types of conditions are satisfied. The dipole and quadrupole cross sections can be expressed in function of spherical tensor components, respectively, $[\sigma^D(0,0),\ \sigma^D(2,m)]$ and $[\sigma^Q(0,0),\ \sigma^Q(2,m),\sigma^Q(4,m)]$, which transform under rotation such as the corresponding spherical harmonics (Y_0^0, Y_2^m, and Y_4^m).[25] The tensor components are functions of $\hbar\omega$, omitted for clarity in this paper. The symmetries of the crystal restrict the possible values of $\sigma^D(2,m)$ and $\sigma^Q(4,m)$, as will be precised hereafter for the cubic case.

The electric dipole cross section for a cubic crystal, σ^D_{cub}, is isotropic (e.g., it does not depend on the direction of the polarization vector) and is equal to $\sigma^D_{cub}(0,0)$,[25]

$$\sigma^{D}_{cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})=\sigma^{D}_{cub}(0,0). \tag{2}$$

The electric-quadrupole cross section for a cubic crystal, σ^Q_{cub}, is expressed, according to group theory (Appendix A), as

$$\sigma^{Q}_{cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})=\sigma^{Q}_{cub}(0,0)+\frac{20}{\sqrt{14}}\left(\varepsilon_x^2k_x^2+\varepsilon_y^2k_y^2+\varepsilon_z^2k_z^2-\frac{1}{5}\right)\sigma^{Q}_{cub}(4,0), \tag{3}$$

where $\sigma^Q_{cub}(0,0)$ is the isotropic electric-quadrupole cross section and $\sigma^Q_{cub}(4,0)$ is a purely anisotropic electric-quadrupole term. The polarization unit vector $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and the wave unit vector $\hat{\mathbf{k}}$ have their coordinates expressed in the Cartesian reference frame of the cube.

2. Absorption cross sections for a site with D_{3d} symmetry

For a site with D_{3d} symmetry, the reference frame is chosen consistently with the symmetry operations of the point group, i.e., with the z axis parallel to the C_3 axis of the D_{3d} group.[26] The polarization and the wave unit vectors are expressed as

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=\begin{pmatrix}\sin\theta\cos\phi\\ \sin\theta\sin\phi\\ \cos\theta\end{pmatrix}$$

and

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

Hence, θ, which appears in the expression of $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$, is the angle between $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and the C_3 axis.

The electric dipole absorption cross section in D_{3d} is given by[25]

$$\sigma^{D}_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})=\sigma^{D}_{D_{3d}}(0,0)-\frac{1}{\sqrt{2}}(3\cos^2\theta-1)\sigma^{D}_{D_{3d}}(2,0). \tag{4}$$

In order to determine $\sigma^D_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})$ for any experimental configuration ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$), one needs first to determine $\sigma^D_{D_{3d}}(0,0)$ and $\sigma^D_{D_{3d}}(2,0)$, for example, by performing calculations for at least two independent orientations of $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$. The isotropic term, $\sigma^D_{D_{3d}}(0,0)$, can be calculated directly by choosing $\theta=\arccos\frac{1}{\sqrt{3}}$.

The electric quadrupole absorption cross section in D_{3d} is given by[25]

$$\sigma^{Q}_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^{Q}_{D_{3d}}(0,0) + \sqrt{\frac{5}{14}}(3\sin^2\theta\sin^2\psi - 1)\sigma^{Q}_{D_{3d}}(2,0) + \frac{1}{\sqrt{14}}(35\sin^2\theta\cos^2\theta\cos^2\psi + 5\sin^2\theta\sin^2\psi - 4)\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,0) - \sqrt{10}\sin\theta[(2\cos^2\theta\cos^2\psi - 1)\cos\theta\cos 3\phi - (3\cos^2\theta - 1)\sin\psi\cos\psi\sin 3\phi]\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,3). \quad (5)$$

To determine $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ for any experimental configuration $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$, one needs first to determine $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,0)$, and $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,3)$, for example, by performing calculations for at least four independent orientations $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$.

3. From a single site D_{3d} to the cubic crystal

In order to reconstruct the angular dependence of the cubic crystal from that of a single site with D_{3d} symmetry, the tensor components have to be averaged over the equivalent sites of the cubic cell. For the electric dipole cross section, we need a relation between $[\sigma^{D}_{D_{3d}}(2,0), \sigma^{D}_{D_{3d}}(0,0)]$ and $\sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(0,0)$, and for the electric quadrupole cross section, we need a relation between $[\sigma^{Q}_{D_{3d}}(0,0), \sigma^{Q}_{D_{3d}}(2,0), \sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,0), \sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,3)]$ and $[\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0), \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0)]$. To do so, we have used the formulas given in Ref. 24, which have been obtained from a spherical tensor analysis. This general method uses the symmetry operations of the crystal, which exchange the equivalent sites of the cubic cell, and is here illustrated in the case of spinel.

The averages over the four equivalent sites are given by[24]

$$\sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(0,0) = \sigma^{D}_{D_{3d}}(0,0), \quad (6)$$

$$\sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(2,0) = 0. \quad (7)$$

Similarly, we have[24]

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0) = \sigma^{Q}_{D_{3d}}(0,0), \quad (8)$$

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0) = -\frac{1}{18}[7\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,0) + 2\sqrt{70}\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,3)]. \quad (9)$$

4. Calculation of the absorption cross sections for the experimental orientations

The electric dipole isotropic cross section of the cubic crystal, $\sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})$, does not depend on the direction of the incident polarization vector $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$. Hence, it will be the same for every experimental configuration,

$$\sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}) = \sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(0,0). \quad (10)$$

For the sample cut and the experimental setup used in this study, the expression of the electric quadrupole cross section of the cubic crystal is given in function of the rotation angle α_{rot} by

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}) = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0) + \frac{1}{16\sqrt{14}}[-19 - 60\cos(2\alpha_{\mathrm{rot}}) + 15\cos(4\alpha_{\mathrm{rot}})]\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0). \quad (11)$$

The connection between Eqs. (3) and (11) is made following the definition of $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$ as functions of α_{rot} (Appendix B). Equation (11) shows that the total angular dependence of the cubic crystal is a π-periodic function. The fact that the rotation axis might not be perfectly aligned with the x-ray beam or that the sample might not be perfectly homogeneous could have introduced an additional 2π periodic component. This component would be removed from the signal, using a filtering algorithm, based on the angular dependence recorded from 0° to 360°.[20] In our experiments, this 2π periodic component was measured to be very small, and no filtering was applied.

For the present sample cut and experimental setup, the maximum variation in the electric quadrupole cross section is expected between $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$ and $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$.

(i) For $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$,

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}=0°) = \sigma^{Q}_{0} - \frac{4}{\sqrt{14}}\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0). \quad (12)$$

(ii) For $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$,

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}=90°) = \sigma^{Q}_{0} + \frac{7}{2\sqrt{14}}\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0). \quad (13)$$

(iii) The isotropic cross section is

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{iso}} = \frac{1}{15}[8\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}=90°) + 7\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}=0°)] = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0). \quad (14)$$

(iv) The dichroic term is

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{dichro}} = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}=90°) - \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\alpha_{\mathrm{rot}}=0°) = \frac{15}{2\sqrt{14}}\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0). \quad (15)$$

B. Computational details

1. Density functional theory calculations

The computations of the electric dipole and electric quadrupole absorption cross sections were done using a first-principles total-energy code based on DFT in the local density approximation with spin polarization (LSDA).[27] We used periodic boundary conditions, plane-wave basis set, and norm conserving pseudopotentials[28] in the Kleinman-Bylander form.[29] The parameters for the pseudopotential generation are given in Ref. 15.

We started from a host structure of $MgAl_2O_4$, which is obtained by an *ab initio* energy minimization calculation. In this calculation, the lattice parameter was fixed to its experimental value,[30] while the atomic positions were allowed to vary to minimize the total energy and the interatomic forces. We then relaxed a $2\times2\times2$ rhombohedral supercell contain-

ing one Cr atom in substitution for Al (i.e., 1 Cr, 31 Al, 16 Mg, and 64 O), with the basis vectors expressed in a cubic frame. The supercell was large enough to avoid interactions between neighboring Cr atoms. As the Cr impurity is in its high-spin state, the spin multiplet $S_z=\frac{3}{2}$ is imposed for the supercell. The atomic positions in the supercell were allowed to vary in order to minimize the total energy and the interatomic forces. We used a 90 Ry energy cutoff and a single k-point sampling in the Brillouin zone. The Cr site, after relaxation, still exhibits a D_{3d} symmetry, with an inversion center, one C_3 axis and three C_2 axis.

The Cr K-edge absorption cross section was computed using the method described in Refs. 31 and 32. First, we calculated self-consistently the charge density of the system, with a 1s core hole on the substitutional Cr atom. Then, the all-electron wave functions were reconstructed within the projector augmented wave framework.[33] The absorption cross section was computed as a continued fraction using a Lanczos basis constructed recursively.[34,35] We used a 70 Ry energy cutoff for the plane-wave expansion, one k point for the self-consistent spin-polarized charge-density calculation, and a Monkhorst-Pack grid of $3\times3\times3$ k points in the Brillouin zone for the absorption cross-section calculation. For the convolution of the continued fraction, we used an energy-dependent broadening parameter γ, which takes into account the main photoelectron damping modes (core-hole lifetime and imaginary part of the photoelectron self-energy). The energy-dependent γ used in this study is that of Ref. 36. The calculated spectrum was then shifted in energy to the experimental one: the maximum of absorption is set at 6008.5 eV. The absorption edge jump is set to 1, so that experimental and calculated spectra for all figures are normalized absorption. In such a way, the calculated pre-edge could be compared directly to the experimental one. As mentioned previously, the four substitutional sites will exhibit different spectra for the electric dipole and electric quadrupole operators since their orientations are different with respect to the incident beam absorption of x rays with given $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$. The general method to obtain the angular dependence measured for the cubic crystal is to compute the electric dipole and electric quadrupole absorption cross sections for a Cr impurity lying in each of the four trigonally distorted sites A, B, C, and D and then to take the average. However, this heavy *brute force* method requires the calculation of four monoelectronic potentials with core hole (after previous associated structural relaxation). The number of calculations can be drastically reduced if we take advantage of the symmetry properties of the crystal, which enables us to perform the calculations for only one substitutional site (site A, with coordinates of $(0,\frac{1}{4},\frac{3}{4})$ and direction of distortion $[\bar{1}11]$). This method is detailed in Appendix C.

Figure 2 presents the normalized electric quadrupole cross section calculated for the four equivalent sites for $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$ and $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$. The spectra calculated for $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$ (orange line) are equal for the four sites. For $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$, sites B and C give the same spectra (black solid line), as well as sites A and D (black dashed line). We observe a slight difference in intensity for the peak at 5993.2 eV; this is indeed a consequence of the fact that sites (A, D) and (B, C) have

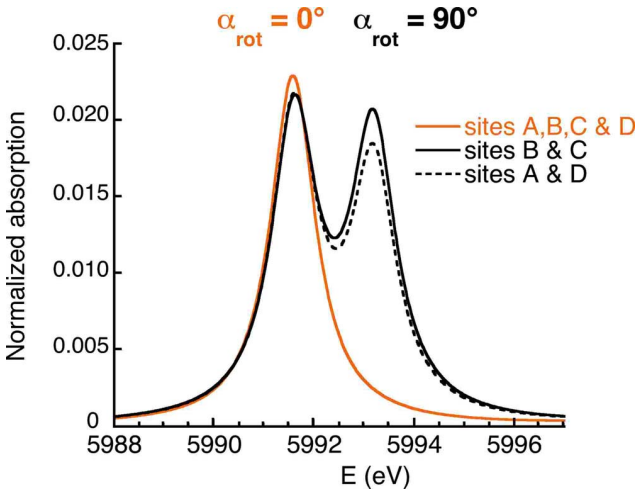

FIG. 2. (Color online) Pre-edge spectra calculated for sites A, B, C, and D in the electric quadrupole approximation. The orange lines present the spectra calculated for $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[010]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$), while the black lines are the spectra calculated for $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$).

different orientations with respect to the incident beam and that their symmetry differs from O_h. Because the trigonal distortion of the octahedra is small in spinel, the anisotropic behavior of the sites is limited for the investigated configurations. However, the effect of the trigonal environment can have drastic consequences when the distortion is more pronounced.

2. Ligand field multiplet calculations

In order to extract quantitative information from the angular dependence of the pre-edge, we have performed LFM calculations using the method developed by Thole *et al.*[37] in the framework established by Cowan[38] and Butler.[26] In this approach, Cr^{3+} is considered as an isolated ion embedded in a crystal-field potential. The band structure of the solid is not taken into account, which prevents to calculate transitions to delocalized (i.e., nonatomic) levels. In other words, the LFM approach can be used to calculate K pre-edge spectra, but the edge region cannot be computed. Since the Cr site is centrosymmetric, no hybridization is allowed between the 3d orbitals and the 4p orbitals of Cr. Hence, the pre-edge is described by the transitions from the initial state $1s^23d^3$ to the final state $1s^13d^4$.[39]

We expose briefly the principles of multiplet calculations but details can be found in other references (see, for example, Ref. 40). This approach takes into account all the 3d-3d and 1s-3d electronic Coulomb interactions, as well as the spin-orbit coupling on every open shell of the absorbing atom, and treats its geometrical environment through a crystal-field potential. In the electric quadrupole approximation, the spectrum is calculated as the sum of all possible transitions for an electron jumping from the 1s level toward one 3d level according to

$$\sigma^{Q}(\hat{\varepsilon},\hat{\mathbf{k}}) = \pi^2 k^2 \alpha \hbar \omega \sum_{I,F} \frac{1}{d_I} |\langle F|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}|I\rangle|^2 \delta(E_F - E_I - \hbar\omega), \tag{16}$$

where $|I\rangle$ and $|F\rangle$ are the multielectronic initial and final states of respective energies E_I and E_F and d_I the degeneracy of the initial state.[41]

Once the $|I\rangle$ and $|F\rangle$ states have been calculated, the absolute intensities of the pre-edge spectra are calculated in Å^2 at $T=300$ K. The population of the ground-state levels $|I\rangle$ is given by a Boltzmann law. The spectra are convoluted by a Lorentzian [with half width at half maximum (HWHM) $=0.54$ eV] and a Gaussian [with full width at half maximum (FWHM)$=0.85$ eV], which, respectively, take into account the lifetime of the $1s$ core hole for Cr and the instrumental resolution. Finally, the transitions are normalized by the edge jump at the Cr K-edge, calculated for a Cr atom from Ref. 42 as 4.48 10^{-4} Å^2. Hence, the calculated spectra can be directly compared to the normalized experimental ones.

The electric quadrupole absorption cross section was calculated for a Cr^{3+} ion lying in D_{3d} symmetry, according to the method described above. The crystal-field parameters used in the calculation are those derived from optical absorption spectroscopy ($D_q=0.226$ eV, $D_\sigma=-0.036$ eV, $D_\tau=0.089$ eV).[43] We used the scaling factor of the Slater integrals ($\kappa=0.7$), related to B and C Racah parameters, given in the same reference. The only adjustable parameter is the absolute position in energy.

As mentioned in Sec. III A 2 [Eq. (5)], one needs first to determine $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,0)$, and $\sigma^{Q}_{D_{3d}}(4,3)$, in order to determine $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0)$ and $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0)$ using Eqs. (8) and (9). This is done by performing four multiplet calculations, which provide four independent values of the electric-quadrupole cross section (Appendix D). Once this first step has been performed, we used Eqs. (8) and (9) to derive $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0)$ and $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0)$. The electric quadrupole cross section of the cubic crystal can then be calculated for any experimental configuration using Eq. (11). The electric quadrupole cross section for $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$ and $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$, the dichroic, and the isotropic spectra were determined, respectively, according to Eqs. (12)–(15).

IV. RESULTS

A. DFT calculations

1. Comparison with experiment

The XANES spectrum, calculated for the cubic crystal by first-principles calculations (solid line), is shown in Fig. 3 and compared to the experimental spectrum (dotted line). As we mentioned above, the main absorption edge is due to electric dipole transitions. Hence, the XANES spectrum does not show any angular dependence except in the pre-edge region. The agreement between the experimental and theoretical spectra is good since all the features are reproduced by the calculation. A more detailed discussion is reported in Ref. 15. The inset of Fig. 3 shows the theoretical isotropic XANES spectrum in the pre-edge region (black solid line).

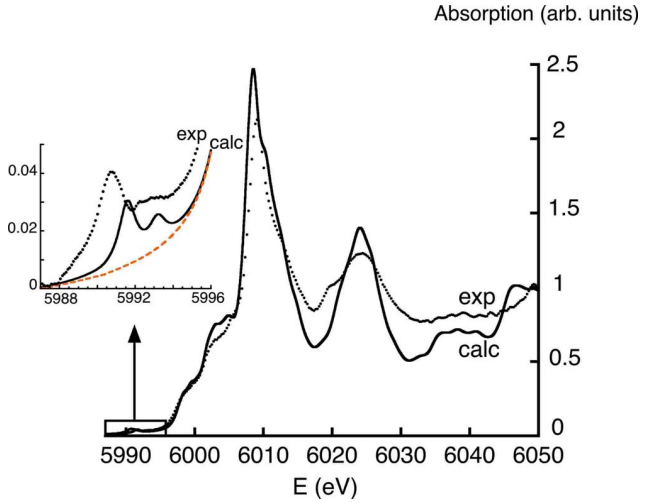

FIG. 3. (Color online) Comparison between experimental (dotted line) and calculated (solid line) isotropic XANES spectra at the Cr K-edge in spinel. The calculation was performed using DFT-LSDA (see Sec. III B 1). The inset presents the spectra in the pre-edge region. The dashed orange line is the calculated electric-dipole contribution.

This spectrum is the sum of the isotropic electric dipole (orange dashed line) and the electric quadrupole contributions. Our calculations show that electric dipole transitions do not contribute to the pre-edge, except by a background, which is actually the tail of the absorption edge ($1s\rightarrow p$ transitions). This is a clear confirmation that Cr K pre-edge features are due to a pure electric quadrupole contribution. In the pre-edge region, the calculated isotropic spectrum is in satisfactory agreement with experiment since the two features visible in the pre-edge are reproduced. Similar calculations have been successfully performed to calculate the K pre-edge for substitutional Cr^{3+} in corundum and beryl,[36,44] with a good agreement between the experimental and theoretical data. This shows that a monoelectronic approach can reproduce pre-edge features, as can be measured on powder spectra. However, the position of the theoretical spectrum is shifted by about 0.9 eV relative to experiment. This shift, which has been already observed in several systems,[17,20,36,44] is due the limitation of DFT-LSDA in the modeling of electron-hole interaction. In the calculation, the effect of the core hole is to shift the $3d$ levels to lower energy, with respect to the main edge. Unfortunately, this effect is not sufficient to reproduce the experimental data because the core hole seems to be partly screened.[16] This could be improved by taking into account the self-energy of the photoelectron.[45]

The experimental and calculated pre-edge spectra for the two configurations, which give the maximum dichroic signal for the sample cut, are shown in Fig. 4. The number of peaks is well reproduced in both cases by the calculation. For both spectra, the intensity of the first peak at about 5990.7 eV is close to 4% of the absorption edge on the experimental data but underestimated by 25% in the calculation. The relative intensity of the peak at about 5992.7 eV is overestimated in the 90° configuration. Additionally, the energy splitting between the two peaks is underestimated by the calculation

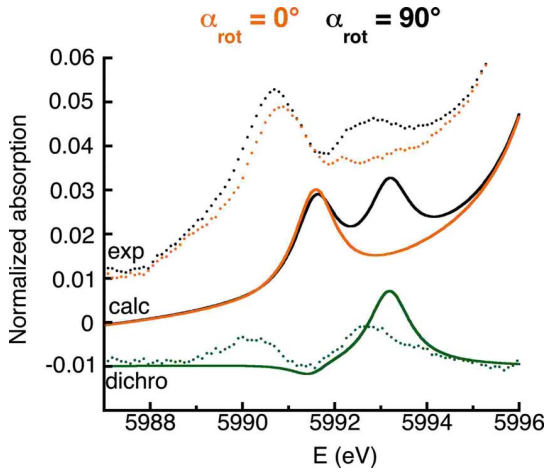

FIG. 4. (Color online) Comparison between experimental (dotted line) and calculated (solid line) Cr *K*-pre-edge spectra in spinel using DFT-LSDA. The orange lines correspond to $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[010]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$ ($\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$). The black lines correspond to $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$ ($\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$). The dichroic signal (green lines) is the difference between the black and red lines for the experimental (dotted) and the calculated spectra (solid), respectively.

(1.6 eV vs 2.0 eV experimentally). The small energy shift of the first peak between the two configurations, observed as positive in the experimental data, is calculated as negative. As a consequence of those several discrepancies, the theoretical dichroic signal is not in good agreement with the experimental one. Compared to the Ti *K* pre-edge calculations in rutile and $SrTiO_3$, using a similar monoelectronic approach and reported in several studies,[16–19] the significant discrepancy observed for Cr in spinel may seem at first sight unexpected. However, we underline the fact that interlectronic repulsions become crucial for localized final states (e.g., for $1s\rightarrow 3d$ transitions) and that Ti has no *d* electrons in the systems studied. This shows that the electronic interactions on the Cr atom are too significant to reproduce quantitatively the angular dependence of Cr spinel in a monoelectronic approach, although the average description (i.e., the isotropic spectrum) is satisfactory.

Nevertheless, the monoelectronic calculation is able to reproduce the correct number of peaks. Since this monoelectronic approach does not take into account spin-orbit coupling and does not fully describe the $3d$-$3d$ electronic repulsion, a monoelectronic chemical vision of an isolated Cr^{3+} ion can be applied for the interpretation of the calculated features.

2. Assignment of the calculated monoelectronic transitions within an atomic picture

In the following, we shall concentrate on the spectra associated to the local symmetry (i.e., calculated for site A). In the monoelectronic calculations, the spin multiplet $S_z=\frac{3}{2}$ is imposed for the supercell since the Cr impurity is in its high-spin state. Cr^{3+} has an initial electronic configuration $(t_{2g}^{\uparrow})^3(e_g)^0$, which means that Cr^{3+} is a fully magnetized paramagnetic ion in the calculation, while it is paramagnetic in the experiment. Indeed, it is not possible to impose the fourfold-degenerate $S=\frac{3}{2}$ ground state in the DFT calculation, which requires nondegenerate ground states. In order to assign the transitions visible in the experimental spectra, we would need to calculate the average of the spectra for $S_z=\frac{3}{2}$, $S_z=-\frac{3}{2}$, $S_z=\frac{1}{2}$, and $S_z=-\frac{1}{2}$. However, it is not possible to do the calculation for $S_z=\pm\frac{1}{2}$ in the Kohn-Sham formalism since they are linear combinations of three Slater determinants.[46] Nevertheless, the spin-polarized computation of the XANES spectrum for $S_z=\frac{3}{2}$ enables us to understand the origin of the pre-edge features: the contribution of the two spins (↑ and ↓) can be indeed separated, which means that we can deduce whether the $3d$ orbitals have been reached by a $1s$ electron with spin ↑ or ↓, and this for different expressions of the electric quadrupole operator.

As shown in Fig. 1, although the distortion of the octahedra has been slightly exaggerated, the oxygen ligands are located approximately along the fourfold axis of the cube for all the equivalent sites A, B, C, and D. Thus, the analysis made for site A provides an assignment, which is also valid (*mutatis mutandis*) for the equivalent sites. For a given configuration $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$, we can easily deduce from the expression of the electric quadrupole operator which $3d$ orbital has been probed in this transition. The interpretation of the features is possible through group theory in the monoelectronic approach using the branching rules of $O_h\supset D_{3d}$ (Appendix E). The *d* orbitals belong to the $t_{2g}(O_h)$ and $e_g(O_h)$ irreducible representations within octahedral symmetry. When lowering the symmetry to D_{3d}, the $t_{2g}(O_h)$ irreducible representation is split into the $e_g(D_{3d})$ and $a_{1g}(D_{3d})$ irreducible representations. To indicate that they come from $t_{2g}(O_h)$, they will be written as $e_g(t_{2g})$ and $a_{1g}(t_{2g})$. The $e_g(O_h)$ irreducible representation becomes the $e_g(D_{3d})$ irreducible representation, designed hereafter as $e_g(e_g)$.

The normalized electric quadrupole cross sections calculated for site A are shown in Fig. 5 for three different configurations $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$. For a better understanding of the structures, the electric quadrupole transitions to both occupied and empty states are represented. For $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}},0]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\frac{1}{\sqrt{2}},-\frac{1}{\sqrt{2}},0])$ [Fig. 5(a)], the electric quadrupole operator is expressed as $\hat{O}_a=\frac{1}{2}(x^2-y^2)$, which enables us to probe the $3d$ electronic density in the x^2-y^2 direction, i.e., along Cr-O bonds: the orbitals probed are the $e_g(e_g)$, which are empty for spins ↑ and ↓, since they are coming from the $e_g(O_h)$ levels. Figure 5(a) shows that, indeed, two peaks are obtained at 5991.6 and 5993.2 eV above the Fermi level. Below the Fermi level at 5990 eV, a broad structure is observed between 5982 and 5990 eV, which corresponds to e_g states hybridized with the *p* orbitals of the oxygens.

For $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[010]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$), one single peak is obtained in the empty states at 5991.6 eV for spin ↓ [see Fig. 5(b), black line]. For this orientation, the electric quadrupole operator, expressed as $\hat{O}_b=xy$, enables us to probe the *d* electronic density, projected on Cr, in the *xy* direction, i.e., between the Cr-O bonds. The $e_g(t_{2g})$ and $a_{1g}(t_{2g})$ orbitals having a component along *xy*, as indicated by their expressions in Appendix D [Eq. (E4)], they are probed in the transition. As these states coming from the $t_{2g}^{\uparrow}(O_h)$ are fully occupied,

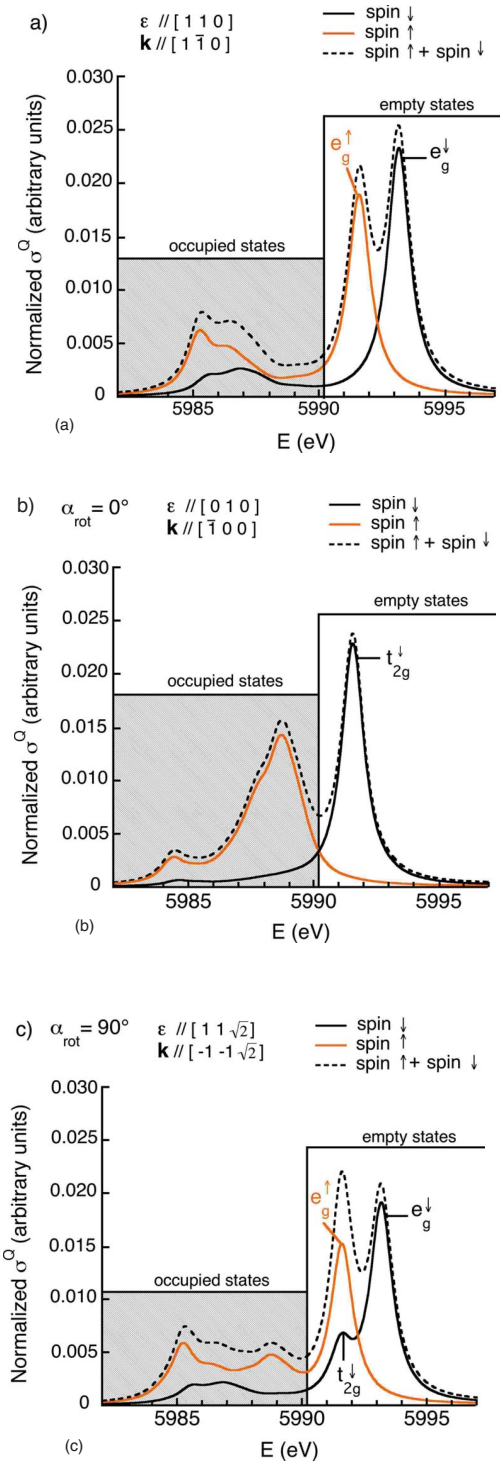

FIG. 5. (Color online) Electric quadrupole transitions calculated for site A using spin polarization. The upper panel (a) presents the spectrum calculated for ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}},0]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\frac{1}{\sqrt{2}},-\frac{1}{\sqrt{2}},0]$). The middle panel (b) presents the spectrum calculated for $\alpha_{\text{rot}}=0°$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[010]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$). Lower panel (c) presents the spectrum calculated for $\alpha_{\text{rot}}=90°$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$). For each configuration, the respective contributions of the two spins are plotted (black solid line for spin down, orange solid line for spin up), as well as the sum (dashed line). The Fermi level is located approximately around 5990 eV.

they can be reached only by a photoelectron with spin ↓. This is indeed consistent with our results. The splitting between $e_g^{\downarrow}$ and $a_{1g}^{\downarrow}$ is not visible, which is an indication of a small trigonal distortion for the Cr site in spinel. Below the Fermi level, a broad structure with an intense peak at 5988.7 eV is observed. The intense peak corresponds to the occupied $e_g^{\uparrow}(t_{2g})$ levels. To interpret the origin of the broad structure, we have to remind that the $e_g(t_{2g})$ states can hybridize with the $e_g(e_g)$ levels since they belong to the same irreducible representation in D_{3d}. As mentioned previously, the hybridization of the mixed e_g states with the p orbitals of the oxygens gives rise to the structures visible below 5988 eV.

For $\alpha_{\text{rot}}=90°$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$) [Fig. 5(c)], two peaks are obtained above the Fermi level. For this orientation, the electric quadrupole operator is expressed as $\hat{O}_c=\frac{3z^2-r^2}{4}-\frac{xy}{2}$, which enables us to probe the $3d$ electronic density both in the xy and $3z^2-r^2$ directions. For the $3z^2-r^2$ component, the levels probed are the $e_g(e_g)$, as for the first orientation studied [Fig. 5(a)]. For the xy component, the levels probed are the $e_g(t_{2g})$ and $a_{1g}(t_{2g})$, as for the second orientation [Fig. 5(b)]. Figure 5(c) shows that the spectrum is a close combination of the transitions visible on the two previous spectra [Figs. 5(a) and 5(b)], and the assignment of the structures is made clear from the two previous cases. The position of the $t_{2g}^{\downarrow}(e_g)$ peak is close to that of the $e_g^{\uparrow}(e_g)$ at 5991.6 eV. The energy difference (1.6 eV) between $t_{2g}^{\downarrow}(e_g)$ and $e_g^{\downarrow}(e_g)$ gives an idea of the $t_{2g}^{\downarrow}(O_h)$-$e_g^{\downarrow}(O_h)$ splitting due to the crystal field. This can be compared to the experimental crystal-field splitting (2.26 eV), derived from optical absorption spectroscopy, but one should keep in mind that the crystal-field splitting in the monoelectronic picture is associated with spin ↑ levels.

For the configuration $\hat{O}_c$, the $3z^2-r^2$ component enables us to probe the $e_g(O_h)$ states, as x^2-y^2. Considering the normalization factors in the expression of the d orbitals, the magnitude of the transition operator along $3z^2-r^2$ is $\sqrt{3}$ times bigger than the magnitude of the transition operator along x^2-y^2, which is two times bigger than the magnitude of the transition operator along xy. $\hat{O}_c$ thus appears as a linear combination of the two operators $\hat{O}_a$ and $\hat{O}_b$, with respective weights of $\frac{\sqrt{3}}{2}$ and $\frac{1}{2}$. If no coupling occurs between $\hat{O}_a$ and $\hat{O}_b$ when calculating the square matrix elements $|\langle F|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{r}\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}|I\rangle|^2$, the third cross section (c) should be the linear combination of the two cross sections (a) and (b) obtained for $\hat{O}_a$ and $\hat{O}_b$, with respective weights of $\frac{3}{4}$ and $\frac{1}{4}$. However, the linear combination of the two cross sections (not shown in Fig. 5) and the cross section obtained for the linear combination of the transition operators are slightly different, which indicates a small interference between the xy and $3z^2-r^2$ (or x^2-y^2) components. The interference is a clear evidence of the $e_g^{\downarrow}(e_g)$ and $e_g^{\downarrow}(t_{2g})$ hybridizations due to the D_{3d} local symmetry.

B. LFM calculations

1. Comparison with experiment

For the two experimental configurations, Fig. 6 presents the experimental Cr K pre-edge spectra (dotted line), the the-

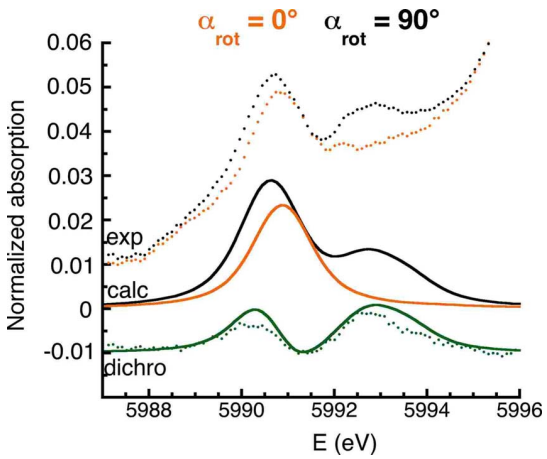

FIG. 6. (Color online) Comparison between experimental (dotted line) and calculated (solid line) Cr K pre-edge spectra in spinel using ligand field multiplet theory in D_{3d} symmetry. The orange lines correspond to $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}=[010]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00]$ ($\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$). The black lines correspond to $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$ ($\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$). The dichroic signal is the difference between the black and orange lines.

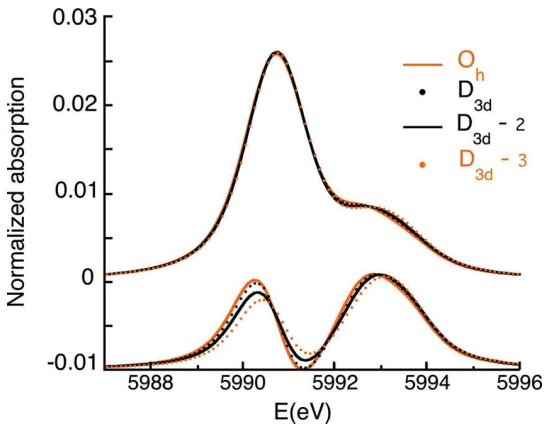

FIG. 7. (Color online) Comparison between calculated Cr K pre-edge spectra in spinel in D_{3d} symmetry for increasing trigonal distortion. The orange solid line, labeled O_h, corresponds to a perfect O_h symmetry ($D_\sigma=0$, $D_\tau=0$). The black dotted line, labeled D_{3d}, corresponds to ($D_\sigma=-0.036$ eV, $D_\tau=0.089$ eV), which are the distortion parameters obtained from optical absorption spectroscopy (Ref. 43). The black solid line, labeled $D_{3d}-2$, was obtained for a doubled distortion parameters ($D_\sigma=-0.072$ eV, $D_\tau=0.178$ eV) and the orange dotted line, labeled $D_{3d}-3$, for tripled distortion parameters ($D_\sigma=-0.108$ eV, $D_\tau=0.267$ eV).

oretical spectra obtained by LFM calculations (solid line), and the corresponding dichroic signals. The calculated pre-edges have been obtained for the cubic crystal from a calculation performed for a single site with D_{3d} symmetry. For each configuration, the shape of the spectrum is well reproduced by the calculation. In the experimental data, the position of the first peak is shifted by approximately +0.15 eV for $\alpha_{\mathrm{rot}}=0°$, compared to that in the $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$ configuration. This relative shift is also well reproduced in the calculated spectra. For $\alpha_{\mathrm{rot}}=90°$, the relative intensity of the two peaks is in good agreement with the experimental data. The shape of the dichroic signal is well reproduced by the calculation; in fact, the x-ray linear dichroism of the crystal is well described in the multiplet approach, suggesting that the calculation includes the necessary multielectronic interactions on the Cr atom. We recall that the crystal-field parameters used in the calculation are those obtained from optical absorption spectroscopy (see Appendixes F and G for the correspondence between the experimental crystal-field parameters and the parameters used in the multiplet calculations). However, the intensity of the dichroic signal is overestimated by 20% in the calculation. The first reason for this overestimation is that the calculated spectra have been normalized by the edge jump at the Cr K-edge, which was calculated for an isolated Cr without considering the influence of the crystal structure according to Ref. 42. This can account for a few percent in the discrepancy. Another few percent possibly lie in the normalization of the experimental data since we used the average of two spectra, which were recorded between 5950 and 6350 eV with a rather large energy step (0.5 eV). This can introduce limited noise and thus uncertainty on the normalization. A third source of error is that the crystal-field parameters used in the calculation might be slightly different in the excited state than in the ground state because of the influence of the core hole: for example, if D_q is increased by 2% in the excited state, the intensity of the first peak in the dichroic signal decreases by 14%. The shape and intensity of the calculated dichroism are quite sensitive to the crystal-field parameters used in the excited state.

Nevertheless, despite this slight intensity mismatch with the experimental data, the angular dependence of the crystal is well reproduced by the calculation, which means that the multielectronic approach takes into account the necessary interactions. Since isotropic and dichroic calculated spectra fit well with experiment, the analysis of the calculation is very likely to yield valuable insight into the origin of the experimental transitions in the pre-edge region. In the following, we shall investigate the influence of the different terms in the Hamiltonian taken into account in the LFM approach (trigonal distortion, fourfold degeneracy of the ground-state trigonal $S=\frac{3}{2}$ ($^4A_{2g}$), and spin-orbit coupling on the $3d$ levels, $3d$-$3d$ or $1s$-$3d$ Coulomb repulsion) on the angular dependence.

2. Influence of trigonal distortion on dichroism

In this paragraph, we investigate the influence of the trigonal distortion on the angular dependence. The isotropic and dichroic spectra in O_h symmetry have been obtained by setting the trigonal distortion of the crystal field to zero. They are compared to those calculated in D_{3d} symmetry using the distortion parameters given by optical absorption spectroscopy ($D_\sigma=-0.036$ eV, $D_\tau=0.089$ eV). As shown in Fig. 7, the difference between the calculations performed in O_h and D_{3d} symmetries (orange solid line and black dotted line, respectively) is weak since the isotropic and dichroic signals have similar shape and intensity. This result is consistent with the small values of the parameters D_σ and D_τ, which quantify the trigonal distortion of the Cr site in spinel. This means that, provided that trigonal distortion is limited,

the calculation of pre-edge spectra could have been performed for a single site with O_h symmetry (see Appendix A 2 for simplified formula). This is also in line with the monoelectronic calculation, for which the splitting between $e_g^{\downarrow}(t_{2g})$ and $a_{1g}^{\downarrow}(t_{2g})$ could not be resolved in the calculated spectra.

We have investigated the effect of the intensity of the trigonal distortion on the calculated spectra by choosing two other sets of the distortion parameters. In Fig. 7, the spectra labeled $D_{3d}-i$ $(i=2,3)$ are calculated with the set of distortion parameters $(i\times D_\sigma,\ i\times D_\tau)$ for $(D_\sigma=-0.036$ eV, $D_\tau=0.089$ eV). The crystal-field parameters used are the same in the ground and excited states. As seen in Fig. 7, the intensities of the isotropic spectra (D_{3d}, $D_{3d}-2$, and $D_{3d}-3$) are almost identical, indicating that the isotropic signal is not sensitive to site distortion. The intensity of the maximum at 5990.75 eV remains close to 2.5% of the electric dipole edge jump. On the contrary, the shape and intensity of the linear dichroic signal are highly sensitive to the trigonal distortion. The intensity of the first feature at 5990.25 eV is lowered when the distortion is increased: one observes a 20% decrease when the distortion parameters are doubled (signal labeled $D_{3d}-2$ in Fig. 7) and a 50% decrease when the distortion parameters are tripled (signal labeled $D_{3d}-3$). It should be noticed that, for our parameter sets, the increase in site distortion is accompanied by a rather counterintuitive decrease in the intensity of the linear dichroic signal, thus indicating the relevance of the theoretical developments performed within this paper. This means that site distortion has to be carefully taken into account when calculations are performed to mimic the angular dependence of the pre-edge. In that case, the calculation for a single site with D_{3d} symmetry should follow the method described in Sec. III.

3. Influence of ground-state degeneracy, spin-orbit coupling, and interelectronic repulsion on dichroism

Beyond the site symmetry distortion, the other ingredients of the calculation are the fourfold degeneracy of the $S=\frac{3}{2}$ ground state, the $3d$-$3d$ Coulomb repulsion, the $1s$-$3d$ Coulomb repulsion, and the $3d$ spin-orbit coupling. We shall check the influence of these different parameters. We have performed multiplet calculations restricting the ground state to the nondegenerate $S_z=\frac{3}{2}$ state of the $S=\frac{3}{2}$ multiplet. The calculated electric quadrupole transitions are almost identical to those with the fourfold ground state. Differences are below 0.1% of the maximum intensity of the isotropic electric quadrupole spectrum. This clearly indicates that the procedure followed in monoelectronic calculations to take into account the spin degeneracy is sound and appropriate. The radial integrals for Coulomb interaction and spin-orbit coupling are calculated by relativistic Hartree-Fock atomic calculations. One finds the $1s$-$3d$ exchange Slater integral $G^1_{1s,3d}=0.052$ eV, the direct $3d$-$3d$ Slater integrals $F^2_{3d,3d}=10.78$ eV and $F^4_{3d,3d}=6.75$ eV, and the $3d$ spin-orbit coupling $\zeta_{3d}=0.035$ eV. $G^1_{1s,3d}$ is small compared to $F^2_{3d,3d}$ and $F^4_{3d,3d}$. Using $G^1_{1s,3d}=0$ in the multiplet calculation, we found almost no difference with the isotropic and dichroic signals calculated with the *ab initio* atomic value of $G^1_{1s,3d}$. By calculating the dichroic signal with $\zeta_{3d}=0$, we found a small difference concerning the intensity of isotropic and dichroic signals when compared to the associated spectra with $\zeta_{3d}=0.035$ eV. The maximum relative difference is less than a few percent (2%) of the feature intensity. The observed small dependence of the pre-edge features with $G^1_{1s,3d}$ and ζ_{3d} is in line with results obtained at the Fe K pre-edge.[21] We also performed calculations setting $F^2_{3d,3d}$ and $F^4_{3d,3d}$ to zero, and we observed that the isotropic and dichroic calculated spectra (not shown) were in complete disagreement with experimental data. This clearly indicates that the direct Slater integrals on the $3d$ shell and thus the multielectronic $3d$-$3d$ Coulomb interactions are the essential ingredients governing the shape of the isotropic as well as the dichroic signals.

From the preceding analysis, we can unambiguously determine the parameters governing the shape and intensities of the pre-edge features. Spin-orbit coupling on the $3d$ orbitals, ground-state degeneracy, and $1s$-$3d$ Coulomb repulsions have only limited impact on the calculated LFM isotropic spectra. This explains the reasonable agreement between calculation and experiment for isotropic pre-edge in the DFT formulation, where the two first previous ingredients are missing and where the $1s$-$3d$ Coulomb repulsion is taken into account in an approximate way. The D_{3d} distortion has almost no influence on the isotropic pre-edge but can have a large one on the dichroic signal. In the case of Cr in spinel, the trigonal distortion is so small that it does not provide detectable features on the dichroic signal. The major ingredient for the interpretation of the Cr pre-edge features is $3d$-$3d$ Coulomb repulsion. This effect is highly multielectronic and complicates the simple interpretation provided by the monoelectronic scheme. This ingredient is mandatory to get correct intensities and energies for both isotropic and dichroic signals.

V. DISCUSSION AND CONCLUSION

On the one hand, monoelectronic calculations allow us to make contact between electric dipole and electric quadrupole calculations. They show that electric dipole transitions do not contribute to the features visible in the pre-edge and they provide a clear vision of the assignment of the $1s$-$3d$ transitions occurring in the pre-edge. However, they are unable to reproduce quantitatively the linear dichroism in cubic crystals since the interelectronic repulsion on the $3d$ levels of the Cr ion cannot fully be described in the LSDA framework. On the other hand, multielectronic calculations well reproduce the angular dependence of the pre-edge in cubic crystals, as well as the isotropic spectrum, with no adjusted parameters. However, in this approach, the main absorption edge, associated to electric dipole transitions, cannot be reproduced since the band structure (or at least the electronic structure of a large enough cluster around the absorbing atom) is not taken into account. The agreement between experiment and multiplet calculations indicates that the assignment of the transitions is no more straightforward, as could have been expected from a more simple atomic monoelectronic picture. Hence, the two approaches are highly complementary. We wish to stress that we did not consider any electric dipole transitions induced by vibronic coupling.

From this monoelectronic-multielectronic combined approach, our first finding is that the $3d$-$3d$ electronic repul-

sions and the crystal field are the main interactions prevailing at the *K* pre-edge of Cr in spinel. The multiplet approach seems mandatory to describe quantitatively the *K* pre-edge of 3*d* transition ions and more generally the *K*-edge spectra of elements for which electronic correlations are significant. The effect of the 3*d* spin-orbit coupling and that of the 1*s*-3*d* Coulomb repulsion are very weak; this explains that the monoelectronic approach (which does not fully take into account these interactions) can provide a satisfactory simulation of the isotropic spectrum.

Our second finding concerns the maximum proportion of electric quadrupole transitions in the Cr *K* pre-edge that can be estimated with respect to the edge jump (here, normalized to 1); the intensity of the largest peak (5990.75 eV) on the pre-edge isotropic spectrum is less than 2.5% of the edge jump. From the monoelectronic calculations, we estimate that the nonstructured slope from electric dipole origin contributes to about 0.9% of the edge jump at 5990.75 eV. Thus, the total intensity of the largest pre-edge feature does not exceed 3.5%. We can conclude that, if the pre-edge features are more intense than 4% of the edge jump, pure quadrupole transitions alone cannot explain the origin of the structures. It gives a strong limitation to the often encountered idea that electric quadrupole transitions could explain large pre-edge features. This result, which is consistent with previous studies on Fe^{2+} and Fe^{3+} in minerals and glasses,[21,22,47] can probably be extended to the other 3*d* transition ions.

Our final finding concerns the relation between the spectral features of the pre-edge with the local site distortion of the absorbing ion. The effect of the trigonal distortion does not affect significantly the pre-edge isotropic spectrum. This is a general trend already observed for other related spectra (electric dipole transitions for *K* edge and $L_{2,3}$ edges of 3*d* elements). On the contrary, the dichroic signal is much more sensitive. This indicates the possibility to obtain quantitative information on site distortion from the linear dichroic dependence of the pre-edge feature. This can only be recorded if angular dependent measurements on single crystals are performed to yield the full dependence of the absorption signal. The connection between site distortion and linear dichroism is then made by simulations in the LFM method within the geometrical analysis developed throughout this paper.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors warmly acknowledge M. Jacquet and M. Escudier for sample preparation. We are also very grateful to M. Sikora (ID26 beamline) for help during experiment and to F. Mauri, M. Calandra, M. Lazzeri, and C. Gougoussis for fruitful discussions and useful comparison with PWSCF code.[48] The theoretical part of this work was supported by the French CNRS, computational Institut of Orsay (Institut du Développement et de Recherche en Informatique Scientifique), under Projects No. 62015 and No. 72015. This is IPGP Contribution No. 2428.

APPENDIX A: PROOF OF EQUATION (3)

1. General expression of the electric-quadrupole cross section for a cubic crystal

We start from defining formula of the electric quadrupole cross section for linearly polarized x rays,

$$\sigma^{Q}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \pi^2 k^2 \alpha \hbar\omega \sum_{I,F} |\langle F|(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r})|I\rangle|^2 \delta(E_I + \hbar\omega - E_F)$$

$$= \sum_{ijlm} \varepsilon_i \varepsilon_j k_l k_m \sigma_{iljm}, \tag{A1}$$

where

$$\sigma_{iljm} = \pi^2 k^2 \alpha \hbar\omega \sum_{I,F} \langle I|r_i r_l|F\rangle\langle F|r_j r_m|I\rangle \delta(E_I + \hbar\omega - E_F)$$

and $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$ are the polarization and wave unit vectors, respectively.

To calculate the form of this sum when the sample has a symmetry group *G*, we use the fact that the absorption cross section is invariant by any symmetry operation that acts on both the sample variables σ_{iljm} and the x-ray variables $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$, $\hat{\mathbf{k}}$. Therefore, the cross section is left invariant by the crystal symmetries applied to the x-ray variables. In other words, for any operation *S* of the symmetry group *G* of the sample, we have $\sigma(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma[S(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}), S(\hat{\mathbf{k}})]$. Therefore, if *G* is the symmetry group of the sample or a subgroup of it, we can write

$$\sigma^{Q}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \frac{1}{|G|} \sum_{S} \sigma[S(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}), S(\hat{\mathbf{k}})], \tag{A2}$$

where $|G|$ denotes the number of elements of *G*.

We rewrite Eq. (A1) as

$$\sigma^{Q}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sum_{i\neq j} \varepsilon_i^2 k_j^2 \sigma_{ijij} + \sum_{i\neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j k_i k_j \sigma_{iijj} + \sum_{i\neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j k_j k_i \sigma_{ijji}$$

$$+ \sum_{i} \varepsilon_i^2 k_i^2 \sigma_{iiii} + R. \tag{A3}$$

Equation (A3) defines term *R*. The term *R* is the sum of the terms that are not ($i=j$ and $l=m$), ($l=i$ and $m=j$), or ($m=i$ and $l=j$). So *R* is a sum of four terms of the type ($i\neq j$, $i\neq l$, and $i\neq m$) plus the three cyclic permutations of (i,j,l,m) and four terms of the type ($i\neq j$, $j\neq l$, and $l\neq i$) plus the three cyclic permutations of (i,j,l,m). We want to prove Eq. (3) that is valid for a cubic crystal in a reference frame such that *x*, *y*, and *z* axes are taken along the fourfold symmetry of the cubic crystal. We first show that if the sample has three perpendicular mirror planes, the term *R* is zero. Consider the term ($i\neq j$, $i\neq l$, and $i\neq m$) and take the symmetry $[S(\varepsilon_i)=-\varepsilon_i]$ the other variables j,k,l are different from *i*, so the symmetry leaves them invariant and changes only one sign. Therefore, using Eq. (A2), this term disappears from *R*. The same is true for the three cyclic permutations. Consider now the term ($i\neq j$, $j\neq l$, and $l\neq i$). Since the values of the indices are 1, 2, or 3, one of the three indices i,j,k is different from the other two and from *m*. So one index is again different from the other ones and the same reasoning can be applied to show that the corresponding term vanishes. This holds also for the three cyclic permutations and we have shown that, when there are three perpendicular symmetry planes, the absorption cross section is

$$\sigma^{Q}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sum_{i\neq j} \varepsilon_i^2 k_j^2 \sigma_{ijij} + \sum_{i\neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j k_i k_j \sigma_{iijj} + \sum_{i\neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j k_j k_i \sigma_{ijji} + \sum_{i} \varepsilon_i^2 k_i^2 \sigma_{iiii}. \quad \text{(A4)}$$

The group O_h has a subgroup made by the six permutations of (x,y,z). An average over this subgroup gives the following result:

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sum_{i\neq j} \varepsilon_i^2 k_j^2 A + \sum_{i\neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j k_i k_j B + \sum_{i} \varepsilon_i^2 k_i^2 C, \quad \text{(A5)}$$

where

$$A = \sum_{i\neq j} \frac{\sigma_{ijij}}{6},$$

$$B = \sum_{i\neq j} \frac{\sigma_{iijj} + \sigma_{ijji}}{6},$$

$$C = \sum_{i} \frac{\sigma_{iiii}}{3}.$$

To complete the proof, we use the fact that

$$\sum_{i\neq j} \varepsilon_i^2 k_j^2 = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}} - \sum_{i} \varepsilon_i^2 k_i^2,$$

$$\sum_{i\neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j k_i k_j = (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2 - \sum_{i} \varepsilon_i^2 k_i^2,$$

and the identities $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = 1$, $\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}} = 1$, and $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\mathbf{k}} = 0$ to get

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = A + \sum_{i} \varepsilon_i^2 k_i^2 (C - A - B). \quad \text{(A6)}$$

To compare this result with the expansion over spherical tensors, we need to determine the isotropic contribution σ_0^Q, which is obtained as the average of $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ over angles. We write $\sigma(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ in terms of θ, ϕ, and ψ as in Sec. III A 2.

Thus,

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = A + \frac{C - A - B}{4} \sin^2\theta\,(7\cos^2\theta\cos^2\psi + \cos 4\phi \cos^2\theta\cos^2\psi + 2\sin^2 2\phi \sin^2\psi - \cos\theta \sin 4\phi \sin 2\psi),$$

and the average over all directions is

$$\sigma_0^Q = \frac{1}{8\pi^2}\int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = A + \frac{C - A - B}{5}.$$

Therefore,

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma_0^Q + \left(\sum_i \varepsilon_i^2 k_i^2 - \frac{1}{5}\right)(C - A - B)$$

and

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma_0^Q + \left(\varepsilon_x^2 k_x^2 + \varepsilon_y^2 k_y^2 + \varepsilon_z^2 k_z^2 - \frac{1}{5}\right)\sigma_1^Q, \quad \text{(A7)}$$

where $\sigma_1^Q = (C - A - B)$ and k_x, k_y, and k_z are the coordinates of $\hat{\mathbf{k}}$. This expression is valid for any cubic crystal, providing that the reference frame is such that the x, y, and z axes are taken along the fourfold symmetry axis of the cubic crystal.

2. Absorption cross sections in O_h symmetry

For a site with O_h symmetry, the orthonormal reference frame chosen is that of the cubic crystal. The z axis of the reference frame is parallel to the fourfold axis of the cube. The angle θ is thus the angle between the polarization vector and the z axis of the cube.

The cross section calculated for a single site in O_h is equal to the cross section of the cubic crystal since a perfect octahedron and the cube have the same symmetry operations,

$$\sigma^{Q}_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}), \quad \sigma^{D}_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}).$$

For a single site with O_h symmetry, the expression of the electric dipole cross section is very simple,

$$\sigma^{D}_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^{D}(0,0), \quad \text{(A8)}$$

where $\sigma^D(0,0)$ is the isotropic electric dipole cross section.

For the cubic crystal, one obtains

$$\sigma^{D}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^{D}_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^{D}(0,0). \quad \text{(A9)}$$

The electric quadrupole absorption cross section for a site with O_h symmetry is given by

$$\sigma^{Q}_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^{Q}_{O_h}(0,0) + \frac{1}{\sqrt{14}}[35\sin^2\theta\cos^2\theta\cos^2\psi + 5\sin^2\theta\sin^2\psi - 4 + 5\sin^2\theta(\cos^2\theta\cos^2\psi\cos 4\phi - \sin^2\psi\cos 4\phi) - 2\cos\theta\sin\psi\cos\psi\sin 4\phi]\sigma^{Q}_{O_h}(4,0), \quad \text{(A10)}$$

where $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0)$ is the isotropic electric quadrupole cross section and $\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0)$ a purely anisotropic electric quadrupole term. Using $\sigma^{Q}_{O_h}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ and $(\theta = \frac{\pi}{2},\ \phi = \frac{\pi}{2},\ \psi = \frac{\pi}{2})$, Eq. (A10) is equivalent to Eq. (A7) with

$$\sigma_0^Q = \sigma^{Q}_{O_h}(0,0) = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0), \quad \text{(A11)}$$

$$\sigma_1^Q = \frac{20}{\sqrt{14}}\sigma^{Q}_{O_h}(4,0) = \frac{20}{\sqrt{14}}\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0). \quad \text{(A12)}$$

Equation (A7) can be rewritten as

$$\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(0,0) + \frac{20}{\sqrt{14}}\left(\varepsilon_x^2 k_x^2 + \varepsilon_y^2 k_y^2 + \varepsilon_z^2 k_z^2 - \frac{1}{5}\right)\sigma^{Q}_{\mathrm{cub}}(4,0). \quad \text{(A13)}$$

This is the proof of Eq. (3).

APPENDIX B: EXPRESSION OF $\hat{\varepsilon}(\alpha_{\rm rot})$ AND $\hat{\mathbf{k}}$ $(\alpha_{\rm rot})$

For the sample cut and the experimental setup used in this study, we have

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\alpha_{\rm rot}) = \begin{pmatrix} \dfrac{1-\cos\,\alpha_{\rm rot}}{2} \\ \dfrac{1+\cos\,\alpha_{\rm rot}}{2} \\ \dfrac{\sin\,\alpha_{\rm rot}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix},$$

$$\hat{\mathbf{k}}(\alpha_{\rm rot}) = \begin{pmatrix} \dfrac{-1-\cos\,\alpha_{\rm rot}}{2} \\ \dfrac{-1+\cos\,\alpha_{\rm rot}}{2} \\ \dfrac{\sin\,\alpha_{\rm rot}}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}.$$

APPENDIX C: SYMMETRY ADAPTED METHOD USED IN MONOELECTRONIC CALCULATIONS

First, the absorption cross section was calculated in the electric dipole approximation in order to derive $\sigma^D_{\rm cub}(0,0)$, the isotropic electric dipole cross section. This term can be obtained from a single calculation of the electric dipole absorption cross section performed for site A. The expression of the electric dipole cross section in D_{3d}, σ^D_A, is given by Eq. (4), where θ is the angle between the polarization vector and the C_3 axis. The program we used for the *ab initio* calculations calculates the average of σ^D_A $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})$ for $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ along the x, y, and z axes of the cubic frame. The angle θ between the $[\bar{1}11]$ direction (parallel to the C_3 axis of the site) and each of these three directions is $\arccos\frac{1}{\sqrt{3}}$. This implies that, for a polarization vector $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ taken along the x, y, or z axis,

$$\sigma^D_{\rm cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^D_A(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) = \sigma^D_{D_{3d}}(0,0) = \sigma^D_{\rm cub}(0,0). \tag{C1}$$

This means that the average value calculated by the program is directly equal to $\sigma^D_{\rm cub}(0,0)$. Hence, $\sigma^D_{\rm cub}(0,0)$ was obtained from a single calculation performed at site A.

Second, the calculation was performed in the electric quadrupole approximation in order to derive $\sigma^Q_{\rm cub}(0,0)$ and $\sigma^Q_{\rm cub}(4,0)$. Once these two terms are determined, we will be able to calculate the electric quadrupole absorption cross section for the cubic crystal, according to Eq. (3), for any $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ configuration. We used a symmetry adapted method to determine $\sigma^Q_{\rm cub}(0,0)$ and $\sigma^Q_{\rm cub}(4,0)$ in order to reduce the number of calculations; this way, it is possible to consider one single substitutional site (site A) and take advantage of the symmetry properties of the crystal. This method allows us to save significant computational time since we perform only two self-consistent calculations (instead of eight with the brute force method): one calculation to do the structural relaxation of the system (substituted at site A) and a second one to calculate the charge density with a core hole on Cr. As mentioned in Ref. 24, assuming that we have calculated the spectrum for a given site X, it is possible to obtain the spectrum for any site Y equivalent to X by calculating the spectrum of site X for a rotated x-ray beam. More precisely, in the case of electric quadrupole transitions, if site Y is the image of site X by a rotation R, the spectrum of site Y for a configuration $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ is equal to the spectrum of site X for the rotated configuration $[R^{-1}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}(\hat{\mathbf{k}})]$. As in Ref. 24, let us consider the site with reduced coordinates (0, 1/4, 3/4), which is a representative of site A. By applying the three rotations about the z axis of the crystal through angles of $\pi/2$, π, and $3\pi/2$, we obtain the positions of three sites, which are, respectively, representative of sites B, D, and C. The three rotations will be denoted as $R_{\pi/2}$, R_π, and $R_{3\pi/2}$. This implies that

$$\sigma^Q_B(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_A[R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})], \tag{C2}$$

$$\sigma^Q_C(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_A[R^{-1}_{3\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{3\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})], \tag{C3}$$

$$\sigma^Q_D(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_A[R^{-1}_{\pi}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{\pi}(\hat{\mathbf{k}})]. \tag{C4}$$

We shall now apply the previous equations to the case of the two experimental configurations, $\alpha_{\rm rot}=0°$ and $\alpha_{\rm rot}=90°$, in order to see if additional simplifications can be found. To do so, we need to consider the expression of the electric-quadrupole transition operator $\hat{Q}$,

$$\hat{Q} = \frac{i}{2}\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{r}\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}. \tag{C5}$$

Note that, in text, the assignment of the calculated monoelectronic transitions is discussed using $\hat{O}=\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{r}\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}$. We have to consider the absolute value of $\hat{O}$ (or $\hat{Q}$) because the cross section does not depend on the sign of $\hat{O}$.

For $\alpha_{\rm rot}=0°$ $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[010],\ \hat{\mathbf{k}}=[\bar{1}00])$,

$$\begin{aligned} |\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{r}\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}| &= |R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\mathbf{r}R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})\cdot\mathbf{r}| \\ &= |R^{-1}_{\pi}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\mathbf{r}R^{-1}_{\pi}(\hat{\mathbf{k}})\cdot\mathbf{r}| \\ &= |R^{-1}_{3\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\mathbf{r}R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})\cdot\mathbf{r}| = xy. \end{aligned}$$

Hence, we have

$$\begin{aligned} \sigma^Q_A(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) &= \sigma^Q_A[R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})] \\ &= \sigma^Q_A[R^{-1}_{\pi}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{\pi}(\hat{\mathbf{k}})] \\ &= \sigma^Q_A[R^{-1}_{3\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{3\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})]. \end{aligned}$$

This means that

$$\sigma^Q_A(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_B(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_C(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_D(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}). \tag{C6}$$

For $\alpha_{\rm rot}=0°$, we thus need to perform one single calculation of the electric quadrupole cross section since

$$\sigma^Q_{\rm cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_A(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}). \tag{C7}$$

For $\alpha_{\rm rot}=90°$ $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$ and $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}])$,

TABLE II. Expression of the electric quadrupole cross section calculated in D_{3d} group for the four independent orientations used to derive $\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$, and $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$ (see text). The coordinates of $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$ are given in the reference frame chosen for D_{3d}, with the z direction parallel to the C_3 axis.

Label	θ	ϕ	ψ	$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$	$\hat{\mathbf{k}}$	$\sigma^Q_{D_{3d}}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$
$s1$	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$-\frac{2\pi}{3}$	$\frac{\pi}{4}$	$(-\frac{1}{\sqrt{6}},-\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{\sqrt{6}},-\frac{1}{\sqrt{2}},-\frac{1}{\sqrt{3}})$	$\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)+\frac{\sqrt{14}}{9}\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)+\frac{4\sqrt{5}}{9}\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$
$s2$	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}}+\frac{1}{\sqrt{6}})$	0	0	$(\frac{-1+\sqrt{2}}{\sqrt{6}},0,\frac{1+\sqrt{2}}{\sqrt{6}})$	$(\frac{1+\sqrt{2}}{\sqrt{6}},0,\frac{1-\sqrt{2}}{\sqrt{6}})$	$\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)-\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)-\frac{109}{36\sqrt{14}}\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)-\frac{2\sqrt{5}}{9}\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$
$s3$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	(0,1,0)	(−1,0,0)	$\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)+\sqrt{\frac{10}{7}}\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)+\frac{1}{\sqrt{14}}\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$
$s4$	$\frac{3\pi}{4}$	$\frac{\pi}{2}$	π	$(0,\frac{1}{\sqrt{2}},-\frac{1}{\sqrt{2}})$	$(0,\frac{1}{\sqrt{2}},\frac{1}{\sqrt{2}})$	$\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)-\sqrt{\frac{5}{14}}\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)+\frac{19}{4\sqrt{14}}\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$

$$|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{r}\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{r}| = |R_\pi^{-1}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\mathbf{r}R_\pi^{-1}(\hat{\mathbf{k}})\cdot\mathbf{r}| = |z^2/2-(x-y)^2/4|$$

and

$$|R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\mathbf{r}R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})\cdot\mathbf{r}| = |R^{-1}_{3\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\cdot\mathbf{r}R^{-1}_{\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})\cdot\mathbf{r}| = |z^2/2-(x+y)^2/4|.$$

This means that

$$\sigma^Q_A(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_D(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}), \tag{C8}$$

$$\sigma^Q_B(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \sigma^Q_C(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}). \tag{C9}$$

For $\alpha_{\rm rot}=90°$, we thus need to perform two calculations of the electric quadrupole cross sections since

$$\sigma^Q_{\rm cub}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}}) = \frac{\sigma^Q_A(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})+\sigma^Q_C(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})}{2}. \tag{C10}$$

As mentioned previously, instead of doing the calculation for the two sites A and C, it is more convenient to compute the spectrum for site A for the two orientations $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ and $[R^{-1}_{-3\pi/2}(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}),R^{-1}_{-3\pi/2}(\hat{\mathbf{k}})]$. This corresponds to $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[-\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}])$ and $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}=[-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}]$, $\hat{\mathbf{k}}=[\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{\sqrt{2}}])$, respectively.

APPENDIX D: METHOD USED TO PERFORM THE MULTIPLET CALCULATIONS

As mentioned in Sec. III A 2 [Eq. (5)], one needs first to determine $\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$, and $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$ in order to determine $\sigma^Q_{\rm cub}(0,0)$ and $\sigma^Q_{\rm cub}(4,0)$ using Eqs. (8) and (9). This is done by performing four multiplet calculations, which provide four independent values of the electric quadrupole cross section, $s1$, $s2$, $s3$, and $s4$, where $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ and $\hat{\mathbf{k}}$ are defined in Table II. The components $\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$, and $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$ are obtained by a combination of $s1$, $s2$, $s3$, and $s4$, according to

$$\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0) = \frac{1}{5}s1+\frac{2}{5}s2+\frac{4}{15}s3+\frac{2}{15}s4,$$

$$\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0) = -\frac{1}{\sqrt{70}}s1-\sqrt{\frac{2}{35}}s2+\sqrt{\frac{5}{14}}s3-\sqrt{\frac{2}{35}}s4,$$

$$\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0) = -\frac{2\sqrt{14}}{35}s1-\frac{4\sqrt{14}}{35}s2+\frac{2\sqrt{14}}{105}s3+\frac{16\sqrt{14}}{105}s4,$$

$$\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3) = \frac{2}{\sqrt{5}}s1-\frac{1}{2\sqrt{5}}s2-\frac{2}{3\sqrt{5}}s3-\frac{\sqrt{5}}{6}s4. \tag{D1}$$

These equations have been obtained by inversing the system of equations, which give the expressions of $s1$, $s2$, $s3$, and $s4$, in functions of $\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$, and $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$ (Table II).

Once this first step has been performed, Eq. (8) and (9) are used to derive $\sigma^Q_{\rm cub}(0,0)$ and $\sigma^Q_{\rm cub}(4,0)$. The electric quadrupole cross section of the cubic crystal can then be calculated for any experimental configuration using Eq. (11).

APPENDIX E: EXPRESSION OF THE *d* EIGENSTATES IN D_{3d}

The d eigenstates in D_{3d} point group are determined by the branching rules of the irreducible representation $2^+(O_3)$ in D_{3d}. In order to get the complete eigenstates, we must consider the $O_3\supset O_h\supset D_{3d}\supset C_{3i}$ subduction. To simplify the notation, we will make no use of the parity ($\pm$ or g/u) in the rest of the appendix. Hence, we will use the subduction $SO_3\supset O\supset D_3\supset C_3$. In the following, the irreducible representations are labeled according to Ref. 26. For example, in O group, the irreducible representation $\tilde{1}$ designates T_2 in Schönflies notation, while 2 designates E. The complete eigenstates are written as $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)\rangle_3$, where λ is the irreducible representation of C_3 subgroup, coming from the k irreducible representation of SO_3, which becomes ρ in O, σ in D_3, and λ in C_3. The branching rules for $k=2$ are given in Table III.

We recall that in D_3 (or C_3), the reference frame chosen is not the one used in O. Therefore, we need to express the $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)\rangle_3$ in function of $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_4)\lambda(C_4)\rangle_4$, where $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_4)\lambda(C_4)\rangle_4$ are determined using the $SO_3\supset O\supset D_4\supset C_4$ subduction. To do so, we use the relations given for $k=2$ in Ref. 26 (p. 549),

$$|2211\rangle_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}|2200\rangle_4+i\frac{1}{\sqrt{2}}|2222\rangle_4,$$

TABLE III. Branching rules for $k=2$ using the $SO_3 \supset O \supset D_3 \supset C_3$ subduction.

$SO_3 \to O \to D_3 \to C_3$	$\lvert k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)\rangle$
$2 \to \tilde{1} \to 1 \to 1$	$\lvert e_+(t_2)\rangle$
$2 \to \tilde{1} \to 1 \to -1$	$\lvert e_-(t_2)\rangle$
$2 \to \tilde{1} \to 0 \to 0$	$\lvert a_1(t_2)\rangle$
$2 \to 2 \to 1 \to 1$	$\lvert e_+(e)\rangle$
$2 \to 2 \to 1 \to -1$	$\lvert e_-(e)\rangle$

$$|221-1\rangle_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}|2200\rangle_4 - i\frac{1}{\sqrt{2}}|2222\rangle_4,$$

$$|2\tilde{1}00\rangle_3 = (1+i)\frac{1}{\sqrt{6}}|2\tilde{1}11\rangle_4 + (1-i)\frac{1}{\sqrt{6}}|2\tilde{1}1-1\rangle_4 - \frac{i}{\sqrt{3}}|2\tilde{1}\tilde{2}2\rangle_4,$$

$$|2\tilde{1}11\rangle_3 = (1+i)\left(\frac{1}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}}\right)|2\tilde{1}11\rangle_4 + (-1+i)\left(\frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{2\sqrt{6}}\right)|2\tilde{1}1-1\rangle_4 - \frac{i}{\sqrt{3}}|2\tilde{1}\tilde{2}2\rangle_4,$$

$$|2\tilde{1}1-1\rangle_3 = -(1+i)\left(\frac{1}{2\sqrt{2}} + \frac{1}{2\sqrt{6}}\right)|2\tilde{1}11\rangle_4 + (1-i)\left(\frac{1}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}}\right)|2\tilde{1}1-1\rangle_4 - \frac{i}{\sqrt{3}}|2\tilde{1}\tilde{2}2\rangle_4. \quad \text{(E1)}$$

If we now express the $|k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_4)\lambda(C_4)\rangle_4$ as $|JM\rangle$ partners (Ref. 26, p. 527), we obtain

$$|2200\rangle_4 = -|20\rangle,$$

$$|2222\rangle_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}|22\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2-2\rangle,$$

$$|2\tilde{1}11\rangle_4 = -|21\rangle,$$

$$|2\tilde{1}1-1\rangle_4 = |2-1\rangle,$$

$$|2\tilde{1}\tilde{2}2\rangle_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}|22\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2-2\rangle. \quad \text{(E2)}$$

In O, the d orbitals are expressed as

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}}(|2-2\rangle - |22\rangle),$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}(|2-1\rangle + |21\rangle),$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2-1\rangle - |21\rangle),$$

$$d_{3z^2-r^2} = |20\rangle,$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle + |2-2\rangle). \quad \text{(E3)}$$

Combining Eqs. (E1)–(E3), we obtain the expression of the d functions, which are basis of the irreducible representations in C_3, in function of the d orbitals in O,

$$e_+(e) = |2211\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}d_{3z^2-r^2} - \frac{i}{\sqrt{2}}d_{x^2-y^2},$$

$$e_-(e) = |221-1\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}d_{3z^2-r^2} + \frac{i}{\sqrt{2}}d_{x^2-y^2},$$

$$a_1(t_2) = |2\tilde{1}00\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xz} - \frac{1}{\sqrt{3}}d_{yz},$$

$$e_+(t_2) = |2\tilde{1}11\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xy} + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{i}{2}\right)d_{xz} + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{i}{2}\right)d_{yz},$$

$$e_+(t_2) = |2\tilde{1}1-1\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xy} - \left(\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{i}{2}\right)d_{xz} + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{i}{2}\right)d_{yz}. \quad \text{(E4)}$$

In D_3, $[e_+(t_2),\ e_-(t_2)]$ is a basis of the irreducible representation $e(t_2)$. Similarly, $[e_+(e),\ e_+(e)]$ is a basis of the irreducible representation $e(e)$. In D_3, a mixing is thus possible between the functions belonging to the two e irreducible representations, originating from the e and t_2 levels in O.

APPENDIX F: DEFINITION OF THE CRYSTAL-FIELD PARAMETERS USED IN THE LFM CALCULATIONS

In SO_3 symmetry, the crystal-field Hamiltonian can be written as a combination of the q components of unit tensors $U^{(k)}$ with rank k. Each tensor $U^{(k)}$ is associated to the k irreducible representation of SO_3. For the Cr^{3+} ion, $k=0$, 2, or 4, the term $k=0$ contributing only to the average energy of the configuration. Again, we will not make use of the parity ($\pm$ or g/u). To study the Cr^{3+} ion in trigonal symmetry D_3, we need to consider the subduction $SO_3 \supset O \supset D_3 \supset C_3$.

The crystal-field Hamiltonian is expressed as

TABLE IV. Branching rules giving 0 as irreducible representation in D_3.

$SO_3 \rightarrow O \rightarrow D_3 \rightarrow C_3$	$X^{k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)}$
$4 \rightarrow 0 \rightarrow 0 \rightarrow 0$	X^{4000}
$4 \rightarrow \tilde{1} \rightarrow 0 \rightarrow 0$	$X^{4\tilde{1}00}$
$2 \rightarrow \tilde{1} \rightarrow 0 \rightarrow 0$	$X^{2\tilde{1}00}$

$$H_{cc} = \sum_{k=2,4} X^{k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)} U^{k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)}.$$

The unit tensor $U^{k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)}$ is related to the λ irreducible representation of C_3 subgroup, coming from the k irreducible representation of SO_3, which becomes ρ in O, σ in D_3, and λ in C_3. The terms $X^{k(SO_3)\rho(O)\sigma(D_3)\lambda(C_3)}$ are the crystal-field parameters used in the LFM code. Their definitions, in function of (D_σ, D_τ, D_q) or (ν, ν', D_q'), are given in Appendix G.

The branching rules which give 0 as irreducible representation in D_3 are summarized in Table IV. This implies that

$$H_{cc} = X^{4000}U^{4000} + X^{4\tilde{1}00}U^{4\tilde{1}00} + X^{2\tilde{1}00}U^{2\tilde{1}00}. \quad \text{(F1)}$$

Using the expression of the d eigenstates in C_3 given in Appendix E and the Wigner-Eckhart theorem (Eq. 4.2.4 of Ref. 26), we can now calculate the matrix elements,

$$\langle k_1(SO_3)\rho_1(O)\sigma_1(D_3)\lambda_1(C_3)|H_{cc}|k_2(SO_3)\rho_2(O)\sigma_2(D_3)\lambda_2(C_3)\rangle.$$

We obtain the following equations:

$$\langle e_\pm(t_2)|H_{cc}|e_\pm(t_2)\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{15}}X^{4000} + \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{21}}X^{4\tilde{1}00} - \frac{1}{\sqrt{70}}X^{2\tilde{1}00},$$

$$\langle a_1(t_2)|H_{cc}|a_1(t_2)\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{15}}X^{4000} - 2\frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{21}}X^{4\tilde{1}00} + \frac{2}{\sqrt{70}}X^{2\tilde{1}00},$$

$$\langle e_\pm(e)|H_{cc}|e_\pm(e)\rangle = \frac{1}{\sqrt{30}}X^{4000},$$

$$\langle e_\pm(t_2)|H_{cc}|e_\pm(e)\rangle = \frac{1}{2\sqrt{21}}X^{4\tilde{1}000} + \frac{1}{\sqrt{35}}X^{2\tilde{1}00}. \quad \text{(F2)}$$

APPENDIX G: RELATIONS BETWEEN THE CRYSTAL-FIELD PARAMETERS USED IN LFM CALCULATIONS AND THOSE DERIVED FROM OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY

As mentioned in Ref. 49, two equivalent parameter sets are available in optical absorption spectroscopy to describe the crystal field in trigonal symmetry: (D_σ, D_τ, D_q) and (ν, ν', D_q'). In the following, we make connection between the two sets.

1. (D_σ, D_τ, D_q) parameter set

H_{cc} is defined as $H_{cc}=H_{\text{cub}}+H_{\text{trig}}$, where H_{cub} and H_{trig} are the Hamiltonian for the cubic and the trigonal contributions to the crystal field, respectively. According to Ref. 49 (Eq. 3.88), we have

$$\langle e_\pm(t_2)|H_{\text{trig}}|e_\pm(t_2)\rangle = D_\sigma + \frac{2}{3}D_\tau,$$

$$\langle a_1(t_2)|H_{\text{trig}}|a_1(t_2)\rangle = -2D_\sigma - 6D_\tau,$$

$$\langle e_\pm(e)|H_{\text{trig}}|e_\pm(e)\rangle = \frac{7}{3}D_\tau,$$

$$\langle e_\pm(t_2)|H_{\text{trig}}|e_\pm(e)\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3}(3D_\sigma - 5D_\tau). \quad \text{(G1)}$$

If the cubic term H_{cub} is added, we have

$$\langle e_\pm(t_2)|H_{cc}|e_\pm(t_2)\rangle = -4D_q + D_\sigma + \frac{2}{3}D_\tau,$$

$$\langle a_1(t_2)|H_{cc}|a_1(t_2)\rangle = -4D_q - 2D_\sigma - 6D_\tau,$$

$$\langle e_\pm(e)|H_{cc}|e_\pm(e)\rangle = 6D_q + \frac{7}{3}D_\tau,$$

$$\langle e_\pm(t_2)|H_{cc}|e_\pm(e)\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3}(3D_\sigma - 5D_\tau). \quad \text{(G2)}$$

Combining Eqs. (F2) and (G2), we obtain

$$X^{4000} = \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{3}}(18D_q + 7D_\tau),$$

$$X^{4\tilde{1}00} = \frac{10\sqrt{14}}{\sqrt{3}}D_\tau,$$

$$X^{2\tilde{1}00} = -\sqrt{70}D_\sigma. \quad \text{(G3)}$$

X^{4000} contains only the cubic part of the crystal field, although D_τ appears in its expression. This means that the trigonal distortion, via D_τ, contributes to the $e-t_2$ splitting of the d orbitals. On the contrary, $X^{4\tilde{1}00}$ and $X^{2\tilde{1}00}$ are entirely due to the trigonal distortion. Hence, when we investigated the effect of the trigonal distortion on the XANES spectra in the LFM calculations, the values of $X^{4\tilde{1}00}$ and $X^{2\tilde{1}00}$ were set to zero, while the value of X^{4000} was fixed to the value used in D_{3d} symmetry. Things can be simplified by defining D_q', so that it contains also the contribution of D_τ to the cubic field. This leads to the definition of two other distortion parameters, ν and ν'.

2. (ν, ν', D_q') parameter set

The crystal-field Hamiltonian H_{cc} is now defined as $H_{cc}=H'_{\text{cub}}+H'_{\text{trig}}$, where H'_{cub} contains the contribution of D_τ. According to Ref. 49 (Eq. 3.90), we have

$$\langle e_{\pm}(t_2)|H'_{\text{trig}}|e_{\pm}(t_2)\rangle = -\frac{1}{3}\nu,$$

$$\langle a_1(t_2)|H'_{\text{trig}}|a_1(t_2)\rangle = \frac{2}{3}\nu,$$

$$\langle e_{\pm}(t_2)|H'_{\text{trig}}|e_{\pm}(e)\rangle = \nu'. \quad \text{(G4)}$$

If we add the cubic term H'_{cub}, which is here defined so that the center of gravity is maintained for the trigonally split t_{2g} orbitals, the following equations are obtained:

$$\langle e_{\pm}(t_2)|H_{cc}|e_{\pm}(t_2)\rangle = -4D'_q - \frac{1}{3}\nu,$$

$$\langle a_1(t_2\ |H_{cc}|a_1(t_2)\rangle = -4D'_q + \frac{2}{3}\nu,$$

$$\langle e_{\pm}(t_2)|H_{cc}|e_{\pm}(e)\rangle = \nu'. \quad \text{(G5)}$$

Combining Eqs. (F2) and (G5), we have

$$X^{4000} = 6\sqrt{30}D'_q,$$

$$X^{4\tilde{1}00} = -\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{7}}(\sqrt{2}\nu - 3\nu'),$$

$$X^{2\tilde{1}00} = \frac{4\sqrt{35}}{7}\left(\nu' + \frac{1}{2\sqrt{2}}\nu\right). \quad \text{(G6)}$$

3. Relations between the two parameter sets

Combining Eqs. (G3) and (G6), we obtain the relations given in Ref. 49 (Eq. 3.91),

$$D'_q = D_q + \frac{7}{18}D_\tau,$$

$$\nu = -3D_\sigma - \frac{20}{3}D_\tau,$$

$$\nu' = -\sqrt{2}D_\sigma + 5\frac{\sqrt{2}}{3}D_\tau. \quad \text{(G7)}$$

*amelie.juhin@impmc.jussieu.fr

[1] E. Balan, J. P. R. De Villiers, S. G. Eeckhout, P. Glatzel, M. J. Toplis, E. Fritsch, T. Allard, L. Galoisy, and G. Calas, Am. Mineral. **91**, 953 (2006).

[2] S. G. Eeckhout, N. Bolfan-Casanova, C. McCammon, S. Klemme, and E. Amiguet, Am. Mineral. **92**, 966 (2007).

[3] L. Galoisy, G. Calas, and M.-A. Arrio, Chem. Geol. **174**, 307 (2001).

[4] G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, and O. Brummer, Phys. Status Solidi B **146**, 287 (1988).

[5] N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, T. Hashimoto, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **61**, 1954 (1992).

[6] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, M. K. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schäfer, G. Will, M. Hillberg, and R. Wäppling, Phys. Rev. B **53**, 9143 (1996).

[7] T. Rodriguez-Suarez, S. Lopez-Esteban, J. F. Bartolomé, and J. S. Moya, J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 3339 (2007).

[8] P. C. Burnley and H. W. Green, Nature (London) **338**, 753 (1989).

[9] M. Shimada, T. Endo, T. Saito, and T. Sato, Mater. Lett. **28**, 413 (1996).

[10] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, and X. Zheng, Mater. Lett. **58**, 1920 (2004).

[11] M. Beauvy, C. Dalmasso, C. Thiriet-Dodane, D. Simeone, and D. Gosset, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **242**, 557 (2006).

[12] S. Mukhopadhyay, S. Ghosh, M. K. Mahapatra, R. Mazumder, P. Barick, S. Gupta, and S. Chakraborty, Ceram. Int. **28**, 719 (2002).

[13] D. Levy, G. Artioli, A. Gualtieri, S. Quartieri, and M. Valle, Mater. Res. Bull. **34**, 711 (1999).

[14] Note that the direction of the chains has been incorrectly reported in Ref. 15.

[15] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galoisy, and J.-L. Hazemann, Phys. Rev. B **76**, 054105 (2007).

[16] Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, and C. R. Natoli, Phys. Rev. Lett. **82**, 2398 (1999).

[17] D. Cabaret, B. Couzinet, A.-M. Flank, J.-P. Itié, P. Lagarde, and A. Polian, *XAFS13: 13th International Conference*, AIP Conf. Proc. No. 882 (AIP, New York, 2007), pp. 120-122.

[18] T. Yamamoto, T. Mizoguchi, and I. Tanaka, Phys. Rev. B **71**, 245113 (2005).

[19] J. C. Woicik, E. L. Shirley, C. S. Hellberg, K. E. Anderson, S. Sambasivan, D. A. Fischer, B. D. Chapman, E. A. Stern, P. Ryan, D. L. Ederer, and H. Li, Phys. Rev. B **75**, 140103(R) (2007).

[20] D. Cabaret, Ch. Brouder, M.-A. Arrio, Ph. Sainctavit, Y. Joly, A. Rogalev, and J. Goulon, J. Synchrotron Radiat. **8**, 460 (2001).

[21] M.-A. Arrio, S. Rossano, C. Brouder, L. Galoisy, and G. Calas, Europhys. Lett. **51**, 454 (2000).

[22] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. D. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, J. Am. Chem. Soc. **119**, 6297 (1997).

[23] C. Gauthier, V. A. Solé, R. Signorato, J. Goulon, and E. Moguiline, J. Synchrotron Radiat. **6**, 164 (1999).

[24] Ch. Brouder, A. Juhin, A. Bordage, and M.-A. Arrio, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 455205 (2008).

[25] Ch. Brouder, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 701 (1990).

[26] P. H. Butler, *Point Symmetry Group Applications* (Plenum, New York, 1981).

[27] Calculations were performed with PARATEC (parallel total-energy code) by B. Pfrommer, D. Raczkowski, A. Canning, S. G. Louie, Lawrence Berkeley National Laboratory (with contribu-

tions from F. Mauri, M. Cote, Y. Yoon, Ch. Pickard, and P. Haynes. For more information, see www.nersc.gov/projects/paratec).

[28] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[29] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

[30] T. Yamanaka and Y. Takeuchi, Z. Kristallogr. **165**, 65 (1983).

[31] M. Taillefumier, D. Cabaret, A.-M. Flank, and F. Mauri, Phys. Rev. B **66**, 195107 (2002).

[32] D. Cabaret, E. Gaudry, M. Taillefumier, Ph. Sainctavit, and F. Mauri, *Physica Scripta*, Proceedings of the XAFS-12 Conference, 2005, Vol. T115, p. 131.

[33] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

[34] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, J. Phys. C **5**, 2845 (1972).

[35] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, J. Phys. C **8**, 2591 (1975).

[36] E. Gaudry, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, Ch. Brouder, F. Mauri, J. Goulon, and A. Rogalev, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 5467 (2005).

[37] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak, and J. M. Esteva, Phys. Rev. B **32**, 5107 (1985).

[38] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California, Berkeley, 1981).

[39] The matrix elements between $1s^2 3d^3 4p^0$ and $1s^1 3d^3 4p^1$ give transitions only in the region of the main absorption edge and not in the pre-edge region. Any hypothetical Cr displacement from the center would induce $3d$-$4p$ hybridization and then nonzero electric-dipole transitions in the pre-edge region.

[40] F. M. F. de Groot, Coord. Chem. Rev. **249**, 31 (2005).

[41] In monoelectronic calculations, the ground state $|I\rangle$ ($1s^2$ in this case) is nondegenerate, as it is necessary for the Kohn-Sham implementation of DFT ($d_I=1$). In multielectronic calculations applied to $3d$ elements, the multielectronic state $|I\rangle$ ($1s^2 3d^3$) is often degenerate so that the degeneracy has to be taken into account in the cross-section formula.

[42] E. M. Gullikson, X-ray interactions with matter, www-cxro.lbl.gov/optical_constants

[43] D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfarlane, P. Kisliuk, and D. M. Larkin, J. Chem. Phys. **48**, 5255 (1968).

[44] E. Gaudry, D. Cabaret, Ch. Brouder, I. Letard, A. Rogalev, F. Wilhlem, N. Jaouen, and Ph. Sainctavit, Phys. Rev. B **76**, 094110 (2007).

[45] C. R. Natoli, M. Benfatto, and S. Doniach, Phys. Rev. A **34**, 4682 (1986).

[46] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, 1960).

[47] G. Calas and J. Petiau, Solid State Commun. **48**, 625 (1983).

[48] http://www.pwscf.org; S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).

[49] E. König and S. Kremer, *Ligand Field Energy Diagrams* (Plenum, New York, 1977).

8.3 Discussion

Dans cette section, nous donnons des précisions sur différents points évoqués dans l'article.

8.3.1 Aspect expérimental

L'échantillon monocristallin étudié a pour composition $(Mg_{0.95}Fe_{0.01})_{0.96}(Al_{2.02}Cr_{0.01})_{2.03}O_4$. Celle-ci est voisine de celle des cristaux étudiés à l'aide de la spectroscopie EXAFS au chapitre 4. La figure 8.1 présente la configuration expérimentale pour les deux valeurs de α_{rot} donnant le dichroïsme maximal pour le cristal taillé suivant le plan (110).

8.3.2 Approche monoélectronique

Pour calculer la dépendance angulaire du cristal dans l'approche monoélectronique, nous avons utilisé le modèle relaxé du spinelle substitué présenté dans le chapitre 4. [1] Pour calculer la section efficace d'absorption dans l'approximation quadrupolaire électrique, une troisième méthode, non évoquée dans l'article, est envisageable. Elle consiste à effectuer les calculs pour un seul site de substitution, en exprimant les coordonnées de $\hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ dans le repère adapté au groupe D_{3d}. Une première étape consiste à déterminer les termes $\sigma^Q_{D_{3d}}(0,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(2,0)$, $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,0)$ et $\sigma^Q_{D_{3d}}(4,3)$ pour ce site, ce qui peut être obtenu à partir de quatre orientations indépendantes, de façon identique à la méthode adoptée pour les calculs multiélectroniques. La deuxième étape consiste à moyenner ces expressions sur les quatre sites équivalents grâce aux équations 8 et 9 de l'article. Enfin, la section efficace est obtenue pour toute orientation expérimentale par l'équation 11. Cette procédure nécessite donc un calcul de relaxation structurale, un calcul de densité de charge en présence du trou de cœur, ainsi que le calcul de quatre fractions continues (*i.e.*, une pour chaque orientation ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$, $\hat{\mathbf{k}}$). La méthode employée dans l'article semble néanmoins plus commode, car elle ne nécessite pas de passer d'un système de coordonnées sphériques (θ,ϕ,ψ) à un système de coordonnées cartésiennes, ni de changer de base entre celle du cube et celle de D_{3d}. Les opérations de symétrie permettant d'échanger les sites équivalents, que l'on utilise dans cette approche, sont données par les tables internationales de cristallographie. Nous rappelons qu'il ne faut considérer que la partie de rotation : celle de translation ainsi que l'inversion conservent en effet l'orientation du site et n'ont donc pas d'influence sur les propriétés spectroscopiques du Cr.

8.3.3 Approche multiélectronique

Les figures 8.2 et 8.3 présentent les résultats des calculs multiplets visant à évaluer la sensibilité du dichroïsme aux paramètres suivants : couplage spin-orbite, répulsion coulombienne $1s$-$3d$ dans l'état excité, dégénérescence de spin de l'état fondamental, et répulsions coulombiennes $3d$-$3d$. Lorsque le couplage spin-orbite est annulé dans l'état initial et l'état fondamental, les spectres isotrope et dichroïque ne sont pratiquement pas affectés (figure 8.2). De même, on constate que la répulsion coulombienne $1s$-$3d$ dans l'état excité n'exerce pas d'effet important. Ces calculs ont été effectués dans le groupe D_{3d}, avec les paramètres de champ cristallin donnés par l'absorption optique [138] et un facteur de réduction des intégrales de Slater de 70 %.

Pour étudier l'influence de la dégénérescence de spin de l'état fondamental, qui ne peut pas être prise en compte dans l'approche monoélectronique, nous avons effectué un calcul à la température T = 1K, en appliquant un champ magnétique d'échange B_{ech} tel que $g\mu_B B_{ech} = 5$ meV,

1. Le paramètre de maille a été recalé à sa valeur expérimentale a_{exp}.

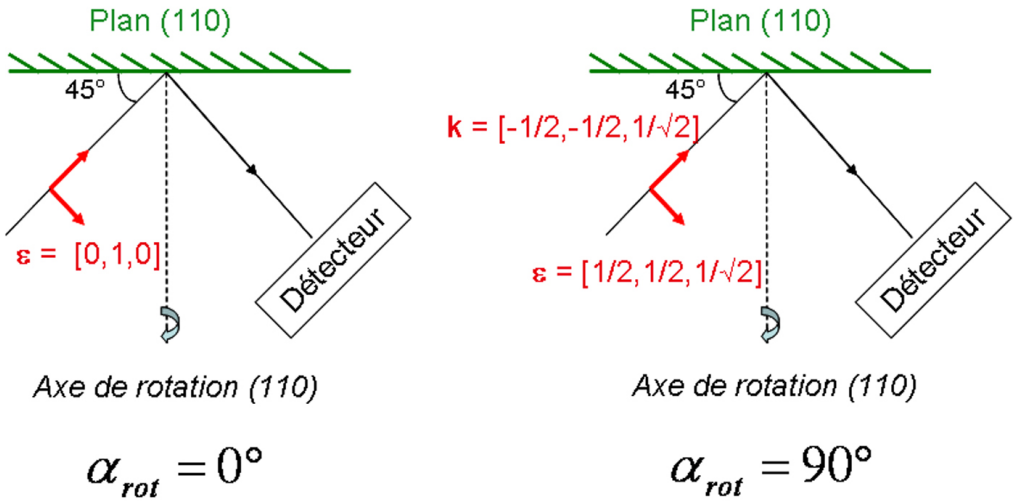

Figure 8.1: Configuration expérimentale pour $\alpha_{rot} = 0°$ et $\alpha_{rot} = 90°$.

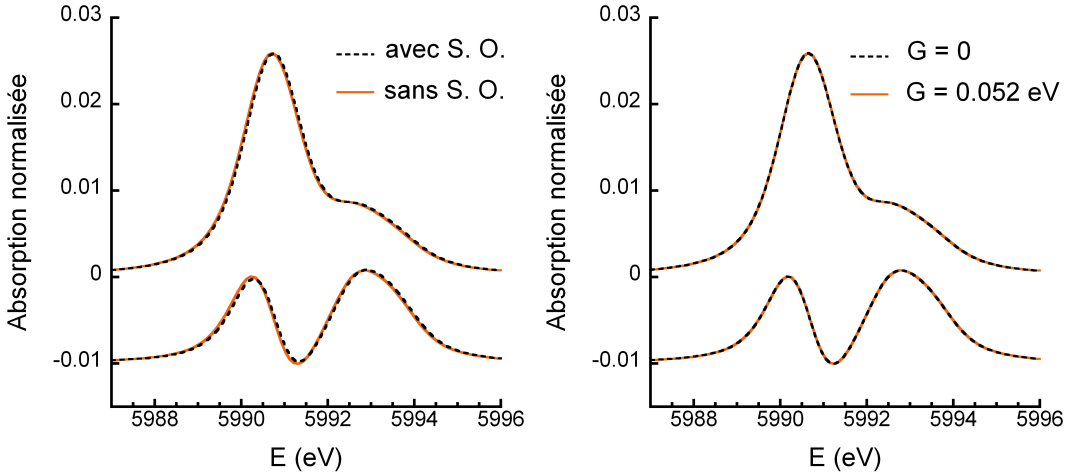

Figure 8.2: Influence du couplage spin-orbite et de la répulsion coulombienne $1s$-$3d$ sur les spectres isotropes et dichroïques.

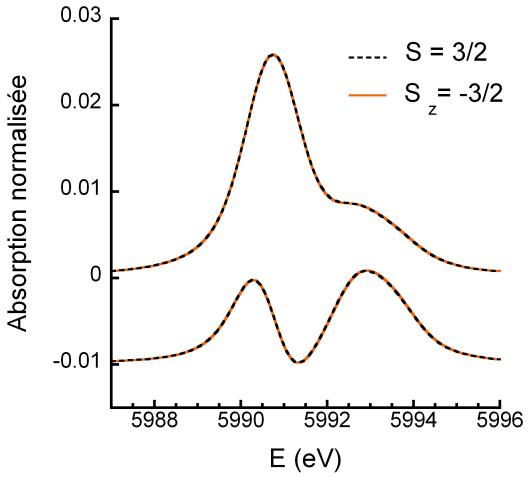

FIGURE 8.3: Influence de la dégénérescence de spin de l'état fondamental sur les spectres isotropes et dichroïques.

de façon à sélectionner l'état $S_z = -\frac{3}{2}$. La figure 8.3 montre que les différences avec le calcul réalisé sans champ magnétique à T = 300 K sont négligeables. Ces calculs ont été effectués dans le groupe O_h, sans couplage spin-orbite, avec un facteur de réduction des intégrales de Slater de 70 %.[2] Ce résultat montre que le désaccord observé entre les spectres expérimentaux et calculés dans l'approche monoélectronique n'est pas dû à la dégénérescence de spin de l'état fondamental. Il serait intéressant d'étudier si ce résultat est particulier au cas du spinelle ou s'il peut être généralisé à partir du théorème de Wigner-Eckart.

La figure 8.4 montre la comparaison entre les spectres isotrope et dichroïque calculé pour deux facteurs de réduction des intégrales de Slater différents (70% et 0%), dans l'état fondamental comme dans l'état excité. Ces calculs ont été effectués dans le groupe O_h, sans couplage spin-orbite. Comme nous avons constaté que la répulsion coulombienne $1s$-$3d$ exerce peu d'influence, les différences constatées sont dues à l'effet des intégrales directes F^2 et F^4. Celles-ci contribuant également à l'énergie moyenne de la configuration, la position en énergie des transitions a été recalée pour le calcul effectué avec κ= 0 %, de façon à comparer directement les spectres. Des différences importantes sont constatées au niveau des intensités : lorsque la répulsion coulombienne $3d$-$3d$ est nulle, la dépendance angulaire théorique est en profond désaccord avec l'expérience. Par ailleurs, lorsque D_q=0, le signal dichroïque est nul, tandis que le spectre isotrope est très différent de celui obtenu avec champ cristallin. Cela signifie que les répulsions coulombiennes et le champ cristallin sont les ingrédients essentiels pour reproduire le dichroïsme.

8.3.4 Cas du pré-seuil K du Cr dans le pyrope et le grossulaire

Il serait intéressant de mener une étude similaire pour le pré-seuil K du Cr pour le pyrope et le grossulaire chromifères, pour lesquels nous avons déterminé l'environnement local du Cr (voir chapitres 5 et 6). En effet, cela n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse pour les raisons suivantes.

Tout d'abord, il faut rappeler que pour le spinelle, la taille et l'orientation de l'échantillon monocristallin ont été réalisées par M. Jacquet à l'Atelier d'Optique Cristalline de l'Institut

2. Nous avons en effet constaté que dans le cas du spinelle, l'effet de la distorsion et du couplage spin-orbite est faible.

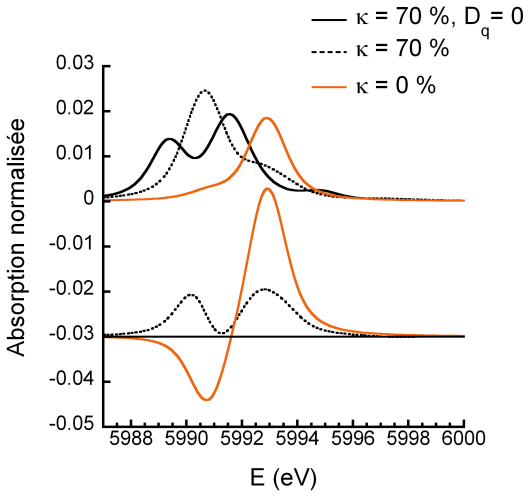

Figure 8.4: Influence du champ cristallin et des intégrales de Slater directes (F^2, F^4) sur les spectres isotropes et dichroïques.

des Nano-Sciences de Paris. La qualité de ce travail préparatoire a eu une importance déterminante pour l'analyse et l'interprétation des données expérimentales, qui ont été enregistrées sur la ligne ID26 de l'ESRF en février 2007. Il n'aurait certainement pas été possible d'obtenir les mêmes conclusions (avec la même confiance dans les résultats) sans ce savoir-faire. Par ailleurs, l'acquisition de spectres de qualité, sur un échantillon dilué de surcroît, s'est révélée longue : comme il est mentionné dans la publication, il nous a semblé important d'enregistrer des spectres tous les 15°, pour un angle de rotation compris entre 0° et 360°, afin de reconstruire la dépendance angulaire complète du cristal. Il aurait été bien entendu plus simple de se limiter à deux orientations choisies, mais nous avons accordé une attention particulière à vérifier d'une part la reproductibilité des spectres et d'autre part la périodicité de π attendue pour la section efficace d'absorption quadrupolaire. L'analyse et l'interprétation des résultats nous ont par ailleurs conduit à effectuer des développements théoriques importants (voir chapitre 3 notamment), de sorte qu'une étude similaire sur le pyrope et le grossulaire n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse : en particulier, nous n'avons pas obtenu de temps de faisceau pour réaliser les expériences. Néanmoins, il faut mentionner que ce travail peut tout à fait être envisagé, au vu de la méthodologie développée et des résultats obtenus pour le spinelle.

La figure 8.5 montre que les spectres de pré-seuil K pour le pyrope naturel Ant Hill et le grossulaire naturel (enregistrés sur la ligne ID26) sont similaires à celui du spinelle : le nombre de pics (*i.e.*, 2) est identique, leur position par rapport au seuil ainsi que leur intensité relative sont semblables, ce qui est en accord avec le fait que le Cr se trouve dans ces trois minéraux à l'état trivalent en environnement octaédrique. Il faut néanmoins préciser que les spectres présentés sur la figure 8.5 ne correspondent pas à des orientations déterminées précisément (pour les raisons évoquées précédemment) : notre but consiste ici simplement à discuter de façon qualitative les résultats pouvant être obtenus sur le pyrope et le grossulaire. Pour le grossulaire, nous avons évoqué précédemment la difficulté de trouver un monocristal de composition homogène, étant donnés la faible occurence des grossulaires chromifères naturels et le zonage important de composition observé. Le seul monocristal présentant une composition homogène a été extrait et inclus dans une résine suivant une face naturelle de forme losange, qui est peut-être un plan (110). Le polissage manuel que j'ai effectué introduit donc peut-être une incertitude sur l'orientation de la face polie. L'orientation du cristal n'a pas été à ce jour déterminée. Le monocristal de pyrope

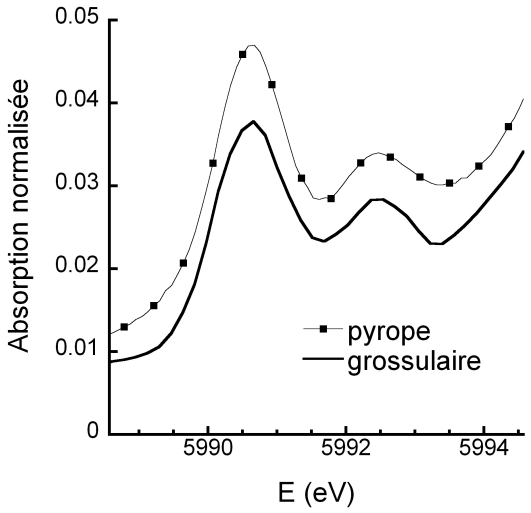

Figure 8.5: Pré-seuils K du Cr enregistrés pour le pyrope Ant Hill et le grossulaire naturel sur la ligne ID26. Attention, les monocristaux n'étaient pas orientés.

Ant Hill ne présentant pas de faces naturelles identifiables, le pré-seuil présenté sur la figure 8.5 correspond donc à une orientation inconnue.

L'enregistrement de spectres de pré-seuil K orientés pour le pyrope et le grossulaire chromifère permettrait de mener une étude similaire à celle effectuée pour le spinelle. Au vu des résultats obtenus pour celui-ci, on peut penser que l'approche monoélectronique permettrait d'identifier les transitions quadrupolaires électriques visibles dans le pré-seuil. Cette étude théorique sera présentée dans le chapitre 9 pour un site de substitution, en dépit du fait que nous ne disposons pas de données expérimentales comme objet de comparaison. Néanmoins, il est probable que ces calculs ne pourraient pas reproduire quantitativement le signal dichroïque, en particulier sa position en énergie et sa forme, compte tenu des limites évoquées dans la publication. L'approche multiélectronique, en revanche, permettrait d'obtenir des informations quantitatives sur la distorsion du site et sur la covalence de la liaison Cr-O. Pour ce faire, il serait nécessaire d'utiliser les relations qui permettent de relier les propriétés spectroscopiques d'un site à celles du cristal dans le cas du grenat : nous rappelons qu'elles sont différentes de celles utilisées pour le spinelle, et qu'elles sont données dans la publication [17] (chapitre 3). Il serait par ailleurs intéressant de voir si un aussi bon accord peut être obtenu sur le grenat que sur le spinelle.

8.3.5 Cas du spinelle : lien entre calculs multiélectroniques et absorption optique

La répulsion coulombienne entre électrons $3d$ est reliée aux paramètres de Racah :

$$B = \frac{1}{49}F^2(3d,3d) - \frac{5}{441}F^4(3d,3d), \quad C = \frac{35}{441}F^4(3d,3d). \tag{8.1}$$

Pour l'ion libre, les paramètres calculés valent :

$$B_0 = 0.143 \text{ eV}, \quad C_0 = 0.536 \text{ eV}, \quad \zeta_0 = 0.035 \text{ eV}. \tag{8.2}$$

Compte tenu de la valeur choisie de 70 % pour κ, on obtient $B = 0.100$ eV pour le Cr^{3+} dans le spinelle. Cette valeur est plus élevée que celles déterminées en absorption optique (0.083 [103]

O_h	calcul n°1 (D_{3d})	calcul n°2 (D_{3d})	calcul n°3 (D_{3d})	calcul (D_{3d}) [138]	exp [138]
$^4A_{2g}$	0 (E")	0 (E")	0 (E")	0 ($\bar{E}$)	0
	2.10^{-4} (E')	1.95^{-4} (E')	1.82^{-4} (E')	2.10^{-4} ($2\bar{A}$)	–
$^2A_{2g}$	1.8263 (E')	1.8095 (E')	1.8116 (E')	1.8138 ($2\bar{A}$)	1.8103
	1.8293 (E")	1.8116 (E")	1.8180 (E")	1.8145 ($\bar{E}$)	1.8169
$^2T_{1g}$	1.8881 (E')	1.8551 (E')	1.8606 (E')	1.8766 ($2\bar{A}$)	1.8366
	1.9658 (E")	1.9282 (E")	1.9318 (E")	1.8904 ($\bar{E}$)	1.8684
	1.9702 (E')	1.9314 (E')	1.9346 (E')	1.9587 ($\bar{E}$)	1.8882
$^4T_{2g}$	2.1280 (E')	2.1307 (E')	2.2716 (E')	2.2718 ($\bar{E}$)	2.2939
	2.1351 (E")	2.1369 (E")	2.2774 (E")	2.2787 ($\bar{E}$)	
	2.1401 (E')	2.1414 (E')	2.2822 (E')	2.2799 ($\bar{E}$)	
	2.1525 (E')	2.1519 (E')	2.2925 (E')	2.2918 ($\bar{E}$)	
	2.1583 (E')	2.1565 (E")	2.2958 (E")	2.2939 ($2\bar{A}$)	
	2.1585 (E")	2.1566 (E')	2.2963 (E')	2.2982 ($\bar{E}$)	
$^2T_{2g}$	2.7163 (E")	2.6972 (E")	2.7231 (E")	2.6574 ($\bar{E}$)	2.7402
	2.7336 (E')	2.7112 (E')	2.7377 (E')	2.8436 ($2\bar{A}$)	
	2.8827 (E')	2.8472 (E')	2.8720 (E')	2.8453 ($\bar{E}$)	
$^4T_{1g}$	3.0022 (E")	2.9226 (E')	3.0814 (E')	2.9875 ($2\bar{A}$)	2.9882
	3.0053 (E')	2.9241 (E")	3.0832 (E")	2.9883 ($\bar{E}$)	
	3.0100 (E')	2.9272 (E')	3.0855 (E')	3.2522 ($\bar{E}$)	3.1990
	3.0149 (E')	2.9314 (E')	3.0877 (E')	3.2531 ($2\bar{A}$)	
	3.3005 (E')	3.1769 (E")	3.3194 (E')	3.2531 ($\bar{E}$)	
	3.3011 (E')	3.1770 (E')	3.3195 (E")	3.2541 ($\bar{E}$)	

Table 8.1: Symétrie et énergie (en eV) des états multiélectroniques, par rapport à celle de l'état fondamental.

/ 0.076 [119]). Néanmoins, pour ces valeurs expérimentales, le rapport $\kappa=\frac{B}{B_0}$ avec B_0= 0.114 eV ([116, 117]) est voisin de 70 %.

Le tableau 8.1 résume, pour l'état fondamental, la position et la symétrie des différents états déterminés en utilisant différents jeux de paramètres dans le calcul multiélectronique. La valeur de ceux-ci est reportée dans le tableau 8.2. Le calcul n°1 correspond à celui discuté dans l'article. Les résultats sont comparés aux données expérimentales (à T = 2 K) et calculées de Wood *et al.* ([138]). L'énergie zéro est prise à celle de l'état fondamental. Les énergies sont données en eV.

La symétrie des états n'est pas notée de la même façon que dans la référence [138] : les états notés $2\bar{A}$ correspondent à deux états dégénérés de dimension 1, alors que l'état $\bar{E}$ est de dimension 2. Ce dernier correspond donc à E', alors que l'état E" (qui est en réalité composé de deux représentations irréductibles de dimension 1, $\frac{3}{2}$ et -$\frac{3}{2}$), correspond à $2\bar{A}$ en notation de Wood *et al.* On constate que l'énergie des transitions multiélectroniques et l'ordre des états multiélectroniques sont différents dans le calcul n° 1 par rapport à celui de Wood *et al.* Ceci peut sembler *a priori* curieux, car les paramètres de champ cristallin utilisés dans le calcul sont ceux de cette référence. Il faut néanmoins noter que les valeurs de B, C et ζ ne sont pas les mêmes : dans notre cas, nous avons utilisé les valeurs déterminées par le programme Racah par une méthode Hartree-Fock. Dans l'approche de Wood *et al.*, qui est celle développée par Macfarlane [78] les intégrales de Slater $F^2(3d,3d)$ et $F^4(3d,3d)$ pour l'ion libre ne sont pas données explicitement. B, C et ζ sont des paramètres ajustés dans le calcul, avec des valeurs

	calcul n°1 (D_{3d})	calcul n°2 (D_{3d})	calcul n°3 (D_{3d})
B	0.1001	0.0868	0.0868
C	0.3752	0.3968	0.3968
ζ	0.035	0.031	0.031
X^{4000}	6.974	6.974	7.440
$X^{4\tilde{1}00}$	-0.7820	-0.7820	-0.7820
$X^{2\tilde{1}00}$	-0.7417	-0.7417	-0.7417

Table 8.2: Paramètres (en eV) utilisés dans les différents calcul multiélectroniques menés dans le but de reproduire les calculs de Wood *et al.* [138].

respectives de 0.0868 eV, 0.3968 eV et 0.0310 eV. Pourtant, le rapport $\kappa=\frac{B}{B_0}$ est fixé à 0.7 : ceci semble suggérer que les valeurs pour l'ion libre ne sont pas déterminées de la même façon.

Pour expliquer ce désaccord manifeste entre ces deux calculs, il semble donc nécessaire d'effectuer un nouveau calcul avec les valeurs de B, C et ζ de cette référence : les résultats sont présentés dans le tableau 8.1 (calcul n°2). A nouveau, on constate que ce jeu de paramètres n'est pas en mesure de reproduire les valeurs obtenues par Wood *et al.* Nous avons alors envisagé une seconde possibilité : dans l'article (annexe G), nous avons rappelé que le paramètre X^{4000} contient une contribution de D_q mais aussi de la distorsion trigonale, via le paramètre D_τ. Dans la référence, seule la valeur de Δ_o est donnée, et nous avons considéré jusqu'ici que $\Delta_o = 10\ D_q$. Néanmoins, si l'on considère que Δ_o contient la contribution de la distorsion (ceci n'est pas mentionné dans Wood *et al.*), il faut prendre $\Delta_o = 10\ D'_q$. Ceci a pour effet d'augmenter la valeur de X^{4000} de 6.974 eV à 7.440 eV. Les résultats obtenus (calcul n°3) sont également reportés dans le tableau 8.1 : le désaccord entre notre calcul et celui de la référence est persistant. Il serait donc nécessaire de comparer en détail les deux approches théoriques de façon à comprendre l'origine inexpliquée de ces différences.

Si l'on compare maintenant l'énergie des transitions observées en absorption optique avec celles calculées, on constate que le calcul (quel que soit le jeu de paramètres) donne un bon ordre de grandeur de celles-ci, avec une erreur relative d'environ 5 %. Le jeu de paramètres n°3 est celui qui fournit le meilleur accord avec l'optique, en particulier pour les états issus de $^4T_{2g}$ et $^4T_{1g}$. Néanmoins, il faut mentionner que la simulation du signal dichroïque réalisée avec celui-ci n'est pas en meilleur accord avec le dichroïsme expérimental que celle réalisée avec le jeu de paramètres n°1 (*i.e.*, celui utilisé dans l'article). Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que la simulation du signal dichroïque par des calculs multiélectroniques est en mesure de fournir des paramètres permettant d'obtenir un ordre de grandeur très correct sur la position relative des états. La précision est malgré tout insuffisante pour envisager de calculer la position des transitions optiques par cette méthode. Il faut néanmoins rappeler que l'approche multiélectronique utilisée ici ne prend pas en compte d'interaction de configuration, et qu'un meilleur accord avec l'optique pourrait peut-être être obtenu en menant des investigations théoriques plus poussées. Cela n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse.

8.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré sur l'exemple du Cr dans le spinelle qu'une approche couplant des méthodes monoélectronique et multiélectronique permet d'avoir une compréhension fine des transitions quadrupolaires électriques du pré-seuil K. Le champ cristallin, la distorsion

et les répulsions interélectroniques $3d$-$3d$ sont les interactions essentielles déterminant la dépendance angulaire.

Le succès de l'approche multiélectronique pour reproduire le dichroïsme naturel linéaire du cristal suggère la possiblité d'extraire des informations quantitatives sur la distorsion et le champ cristallin. Cette méthodologie semble particulièrement intéressante pour étudier des minéraux opaques et ceux incorporant des ions de transition n'ayant pas d'électrons d : pour ce type de matériaux, la spectroscopie d'absorption optique n'est en effet pas en mesure d'apporter des réponses, et l'étude du pré-seuil K semble une alternative prometteuse. Néanmoins, l'approche multiélectronique s'avère limitée pour déterminer avec précision l'énergie des transitions optiques grâce aux paramètres ainsi obtenus. Le calcul des spectres optiques nécessite de prendre en compte non seulement leur nature profondément multiélectronique mais aussi l'environnement du Cr au-delà des premiers voisins. L'influence de celui-ci fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 9

Influence de l'environnement électronique à moyenne distance - Rôle des deuxièmes voisins

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le pré-seuil K du Cr contient des informations sur l'influence exercée par l'environnement structural et électronique du Cr sur ses orbitales $3d$, lesquelles sont directement impliquées dans les transitions d-d à l'origine de l'absorption optique. Une approche théorique couplant méthodes monoélectroniques et multiélectroniques nous a permis d'avoir une bonne compréhension de l'origine des transitions quadrupolaires électriques ($1s \rightarrow 3d$) dans le cas du spinelle dilué. Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons par ailleurs montré que l'interprétation de la variation du champ cristallin entre les différents minéraux nécessite de considérer l'environnement à moyenne distance autour du Cr. La compréhension des mécanismes de coloration requiert donc de déterminer de façon plus précise l'influence de celui-ci sur la séparation des orbitales $3d$: en particulier, l'objectif à long terme serait de pouvoir en découpler l'aspect purement structural (*i.e.*, la variation de la distance Cr-O et la distorsion du site du Cr) de l'aspect purement électronique (*i.e.*, la covalence de la liaison Cr-O).

Nous proposons ici des pistes de réflexion qui s'appuient essentiellement sur une mise en évidence expérimentale, basée sur l'utilisation des spectroscopies XANES et XES au seuil K du Cr. Cette approche a été couplée dans le cas des grenats à des calculs monoélectroniques de spectres XANES, en particulier pour le pré-seuil K, de façon à rationnaliser l'influence des deuxièmes voisins du Cr (Ca/Mg) sur la séparation $t_{2g} - e_g$. Les résultats font l'objet des deux premières sections, qui sont consacrées respectivement au cas de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ et des grenats dilués. Dans une troisième section, nous abordons le cas particulier où les deuxièmes voisins de l'impureté colorante $3d$ sont eux-mêmes des ions de transition. L'exemple des paires Fe-Ti dans le corindon est considéré : comme on va le voir, le couplage entre ions $3d$, par un mécanisme de transfert de charge intervalent, rend complexe l'interprétation de la coloration de ce minéral (le saphire bleu) [19, 32, 33, 36, 83, 111]. Nous comparons les résultats d'une approche monoélectronique DFT+U, testée pour la première fois dans ce système, à ceux d'une approche DFT classique.

9.1 Cas de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$

Les échantillons utilisés ont été synthétisés par J-M. Malézieux dans le four solaire d'Odeillo [79], et leur composition couvre l'ensemble de la solution solide. Cinq échantillons ($MgAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$, $MgAl_{1.5}Cr_{0.5}O_4$, $MgAl_{1.0}Cr_{1.0}O_4$, $MgAl_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ et $MgAl_{0.05}Cr_{1.95}O_4$) ont été broyés sous forme de poudres et préparés sous forme de pastilles.Les données ont été enregistrées au seuil K du Cr sur la ligne ID26 de l'ESRF, en utilisant comme détection le rendement de fluorescence totale pour les spectres XANES, et la fluoresence Kβ filtrée par le spectromètre pour les spectres XES. Les spectres XANES ont été corrigés de l'autoabsorption avec le programme FLUO [58]. Les intensités des structures étant dépendantes de cette correction et de la normalisation (effectuée par rapport à l'EXAFS, enregistré avec un pas en énergie plus grand), il semble pertinent d'interpréter uniquement la variation de leur position.

9.1.1 Evolution des seuils K d'absorption en fonction de la concentration en Cr

La figure 9.1 présente l'évolution du spectre XANES en fonction de la concentration en Cr. Le pourcentage désigne la proportion de $MgCr_2O_4$ dans le terme $(MgCr_2O_4)_{1-x}(MgCr_2O_4)_x$. Les différentes structures (a, b, c, d, e et f) sont présentes sur tous les spectres, ce qui atteste d'une modification modérée de l'environnement structural et électronique autour du Cr. La différence principale se situe sur la position du pic d (visible à 6024 eV pour $MgAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$), qui est déplacée à faible énergie lorsque la concentration en Cr augmente : cette bande est déplacée d'environ 2 eV entre $MgAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$ et $MgAl_{0.05}Cr_{1.95}O_4$. Sans qu'il soit possible d'établir *a priori* l'origine de cette structure, cette évolution est en accord avec la règle de Natoli [86] : dans le terme $MgAl_{0.05}Cr_{1.95}O_4$, les distances entre le Cr et ses voisins à moyenne distance sont plus élevées que dans $MgAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$, car la relaxation ne s'étend que partiellement aux deuxièmes voisins dans le terme dilué (voir chapitre 4). On constate par ailleurs une légère modification de la forme du seuil (structures a et b) qui semble plus structuré lorsque la concentration augmente. Ceci peut être lié à une modification locale de l'environnement du Cr.

Une analyse plus fine, notamment dans le but d'attribuer l'origine des différentes structures à un type de voisins particulier et de comparer leurs intensités relatives, semble donc prometteuse. Pour cela, l'enregistrement des spectres XANES en transmission (afin de s'affranchir de l'autoabsorption) et le calcul de densités d'état projetées sur l'atome absorbeur seraient nécessaires.

9.1.2 Evolution des pré-seuils K en fonction de la concentration en Cr

La figure 9.2 présente l'évolution du pré-seuil K en fonction de la concentration en Cr. L'augmentation de celle-ci affecte principalement la structure γ, alors que les pics α et β sont peu modifiés. Le spectre enregistré pour le terme dilué, $MgAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$, est semblable au spectre isotrope obtenu sur un échantillon naturel monocristallin [68].

La position de la structure α visible à 5990.6 eV est identique pour les différents échantillons, tandis que celle de la structure β (observée à 5992.8 eV pour $MgAl_{1.95}Cr_{0.05}O_4$) semble légèrement décalée vers les faibles énergies lorsque la concentration en Cr augmente : l'écart en énergie entre ces deux structures semble donc légèrement diminuer. Dans le cas du spinelle dilué, nous avons montré que les structures α et β correspondent à des transitions respectivement vers $t_{2g}^{\downarrow}$ et $e_g^{\downarrow}$, dont l'écart en énergie donne un ordre de grandeur du champ cristallin. La légère évolution observée semble *a priori* en accord la diminution du champ cristallin entre $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} et $MgCr_2O_4$. Celle-ci étant de l'ordre de 8 %, une quantification précise de sa

répercussion sur le pré-seuil K serait donc intéressante. Pour cela, l'enregistrement de spectres pour des monocristaux orientés, en utilisant la méthodologie présentée dans le chapitre 8, serait utile.

Lorsque la concentration en Cr augmente, on constate l'apparition de la structure γ autour de 5994.5 eV, qui est inexistante dans l'échantillon le moins concentré. La présence de ce pic a également été observée dans la chromite $FeCr_2O4$ [35]. Son origine peut être interprétée par l'existence de paires Cr-Cr, de façon similaire à ce qui a été observé dans TiO_2 [23, 44, 66] et NiO [55] : les calculs monoélectroniques menés dans ces autres composés permettent de penser

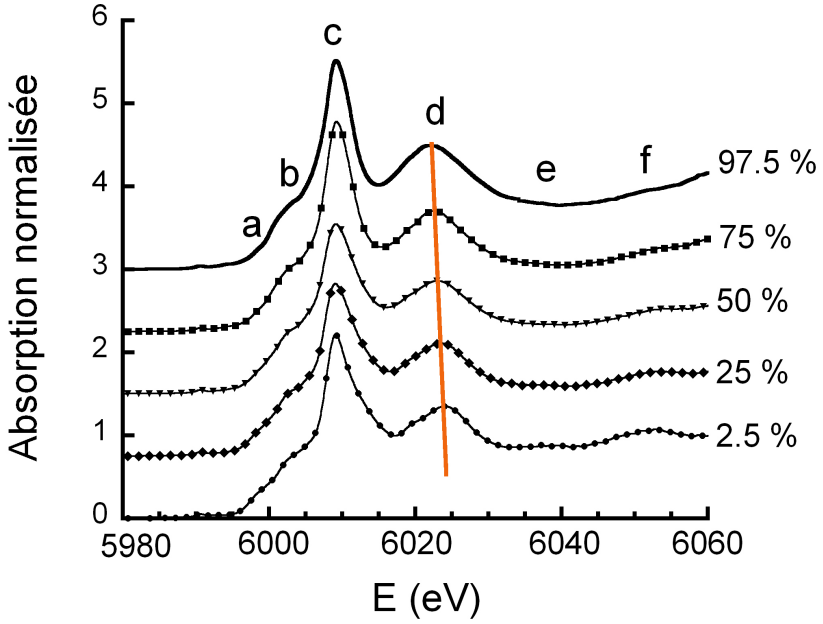

Figure 9.1: Spectres XANES enregistrés au seuil K du Cr pour différents termes synthétiques de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$. Le pourcentage indique la proportion de $MgCr_2O_4$.

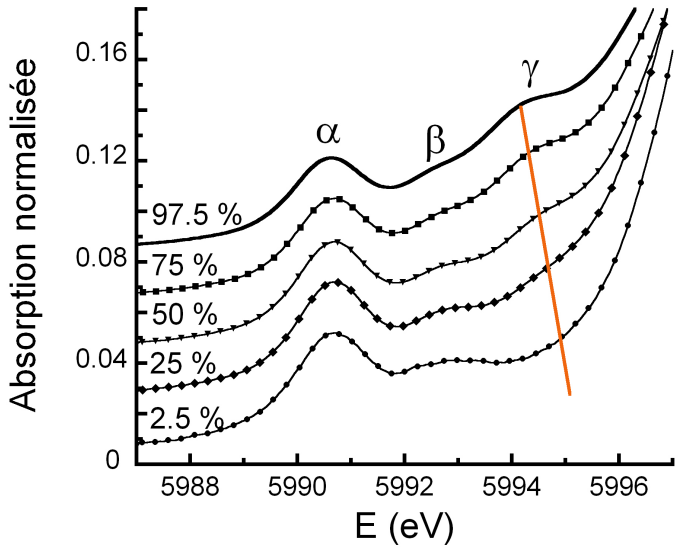

Figure 9.2: Pré-seuils K du Cr enregistrés pour différents termes synthétiques de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$. Le pourcentage indique la proportion de $MgCr_2O_4$.

que dans le cas de $MgCr_2O_4$, la structure γ est due à des transitions dipolaires électriques vers des états p de l'atome absorbeur, hybridés avec les orbitales $3d$ des atomes de Cr voisins. Cette hybridation est réalisée via les atomes d'oxygène premiers voisins. Cette interprétation semble cohérente avec l'absence de cette structure pour de faibles concentrations en Cr. Elle confirme par ailleurs l'absence de clusters de Cr dans l'échantillon dilué observée par spectroscopie EXAFS [68]. La position de cette structure est décalée vers les faibles énergies lorsque la teneur en Cr augmente, ce qui pourrait être lié, selon la règle de Natoli, à une augmentation des distances Cr-Cr.

Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait enregistrer des spectres EXAFS et réaliser des calculs de minimisation d'énergie pour les termes intermédiaires de la solution solide. Ceci semble néanmoins délicat à réaliser tant d'un point de vue expérimental que théorique, au vu des conclusions d'E. Gaudry sur le système α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3 : il est difficile d'une part d'obtenir en EXAFS des distances fiables individuelles sur les deuxièmes voisins (Cr-Al et Cr-Cr), et d'autre part d'imposer un couplage antiferromagnétique entre atomes de Cr voisins dans une approche DFT classique. La solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$ présentant les mêmes propriétés [107], il est fort possible qu'on se heurte aux mêmes difficultés. Néanmoins, une perspective réside dans l'utilisation de l'approche DFT+U pour modéliser les systèmes magnétiques [55] tels que la magnésiochromite $MgCr_2O_4$.

9.1.3 Evolution des spectres XES au seuil K du Cr

La figure 9.3 présente les spectres XES enregistrés au seuil K du Cr pour les différents échantillons de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$.

Sur celle de gauche, sont représentées les raies principales d'émission Kβ' et K$\beta_{1,3}$, dont l'origine est due à des transitions $3p$-$1s$. Leur séparation provient de l'interaction d'échange entre le trou $3p$ et le spin électonique net des électrons $3d$. Cette interaction est en effet sensible à la densité électronique sur l'ion métallique, *i.e.*, au nombre d'électrons d non appariés. L'épaulement visible sur la K$\beta_{1,3}$ provient d'un retournement de spin dans la couche de valence du

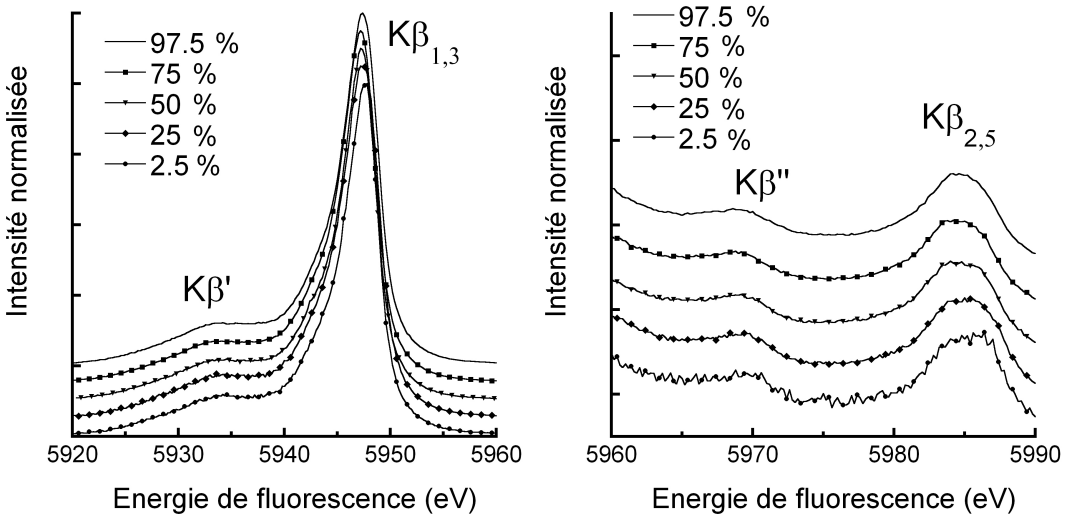

Figure 9.3: Spectres XES pour différents termes synthétiques de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$. Le % indique la proportion de $MgCr_2O_4$. La figure de gauche montre les raies d'émission Kβ' et K$\beta_{1,3}$. La figure de droite montre les raies satellites Kβ'' et K$\beta_{2,5}$.

métal [54] : lors de la transition d'un électron $3p$ vers l'orbitale $1s$, un deuxième électron localisé sur une orbitale $3d$ modifie son orientation de spin en réponse au changement de configuration électronique. La position du barycentre (premier moment) des raies principales est reliée au spin effectif des niveaux $3d$: celui-ci est en général différent du spin nominal ($\frac{3}{2}$ dans le cas du Cr^{3+}) en raison de la covalence des liaisons entre le Cr et ses ligands [27, 53]. Le degré de covalence est connecté, via le nombre effectif d'électrons $3d$ à l'intensité de l'interaction d'échange. Les travaux menés sur des composés au Ni^{2+} ont montré une augmentation linéaire de la position du premier moment en fonction de l'énergie de transfert de charge Δ depuis les orbitales des ligands vers celles de l'ion métallique. Cette étude a porté sur le cas de ligands différents (Br^-, Cl^-, O^{2-}, F^-) [53]. Notre idée est donc de voir si on constate une évolution de la position du premier moment avec la concentration en Cr dans le cas de la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$.

On observe que la position des raies d'émission Kβ' et K$\beta_{1,3}$ est voisine pour tous les échantillons : même s'il semble y avoir une légère diminution de la position de la K$\beta_{1,3}$, excepté pour l'échantillon le plus concentré, cette tendance ne se traduit pas de façon significative sur la position du premier moment, qui a une valeur voisine (5947 eV). Ceci implique que le spin effectif des électrons $3d$ est identique quelle que soit la concentration en Cr. Ceci est donc *a priori* en contradiction avec les données d'absorption optique, qui indiquent une diminution du paramètre de Racah lorsque la teneur en Cr augmente, et donc une augmentation de la covalence de la liaison Cr-O. Une hypothèse peut être avancée pour expliquer ce désaccord. Dans le cas des composés au Ni^{2+}, l'évolution importante observée est liée au fait que les ligands sont très différents. Pour la solution solide étudiée ici, en revanche, les ligands sont toujours des oxygènes. Il est donc possible que la modification de la covalence de la liaison Cr-O avec la concentration en Cr ne soit pas visible de façon significative sur la position du premier moment des raies d'émission, compte tenu de l'incertitude sur son estimation (environ 0.4 eV).

La figure de droite présente les raies d'émission satellites Kβ'' et K$\beta_{2,5}$, qui sont respectivement dues à des transitions dipolaires des orbitales $2s$ et $2p$ des ligands vers l'orbitale $1s$ du Cr, via les orbitales $4p$ du métal [27]. La position de la K$\beta_{2,5}$ diminue lorsque la concentration en Cr augmente, ce qui traduit un décalage des niveaux $2p$ vers les basses énergies. La singularité observée pour l'échantillon le plus concentré est surprenante : ceci peut-être dû à une imprécision sur la calibration ou à une hétérogénéité de composition. On observe également un déplacement de la raie Kβ'' semblable à celui de la K$\beta_{2,5}$: néanmoins, si l'on recale les spectres de façon à faire coïncider la position de celle-ci (*i.e.*, pour faire correspondre les valeurs du niveau de Fermi), on constate que l'écart en énergie entre les deux satellites est constant. Cela signifie que la position des niveaux $2s$ par rapport à celle du niveau de Fermi est constante.

9.1.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis en évidence par la spectroscopie XANES que la modification de l'environnement à moyenne distance du Cr au sein de la solution solide a une influence visible sur les structures visibles dans le seuil, mais aussi le pré-seuil. Des investigations complémentaires sont nécessaires pour déterminer l'ampleur de ces modifications au niveau des transitions $1s$-$3d$ (intensité et position des pics) : comme il a été mentionné, des mesures de dépendance angulaire sur monocristaux (au moins pour $MgCr_2O_4$), couplés à des calculs multiplets, permettraient de quantifier la variation du champ cristallin, de la distorsion et de la covalence. L'existence de paires Cr-Cr pourrait jouer un rôle dans ces changements. La mesure de l'aimantation à saturation pour les différents échantillons de la solution solide permettrait d'évaluer l'intensité des couplages magnétiques entre Cr voisins, comme cela a été fait sur α-

Al_2O_3-α-Cr_2O_3 [44].

La spectroscopie XES montre que le spin effectif net des électrons $3d$ reste voisin quelle que soit la concentration en Cr et que la position des orbitales $2p$ des O premiers voisins diminue. Il serait intéressant de simuler les spectres XES par des calculs multiplets d'une part, et d'autre part de calculer celui du terme dilué dans une approche monoélectronique (FEFF), en utilisant le modèle théorique que nous avons obtenu au chapitre 4. Par ailleurs, la mesure des excitations d-d, par la spectroscopie de diffusion résonante inélastique des rayons X (RIXS) sur le pré-seuil, permettrait d'obtenir des informations électroniques sur les orbitales $3d$ en s'affranchissant de la présence du trou de cœur.

L'ensemble de ces informations permettrait peut-être de relier la covalence de la liaison Cr-O, la position en énergie des orbitales $2p$ des ligands, le spin effectif des électrons d et la variation du champ cristallin.

9.2 Cas des minéraux dilués : exemple des grenats

Dans cette partie, on s'intéresse au cas des grenats dilués (pyrope et grossulaire). Nous avons mentionné dans le chapitre 7 que la valeur du champ cristallin Δ_o et du paramètre de Racah B dépendent de la composition du grenat : dans les pyropes en particulier, on observe des variations de l'ordre de 0.06 eV sur Δ_o et de 0.02 eV sur B [2]. Ces différences sont liées à la modification de l'environnement structural et électronique autour du Cr. Par conséquent, il semble intéressant de les mettre en évidence par la spectroscopie XANES et d'essayer de rationaliser l'influence de l'environnement à moyenne distance sur les orbitales d du Cr. Les deuxièmes voisins (cations divalents) et les troisièmes voisins (Si) sont les plus à même d'exercer un effet sur celles-ci, via les oxygènes premiers voisins du Cr : ils sont en effet situés à une distance de 3.2 Å - 3.3 Å. Le désordre cristallochimique étant très limité en site tétraédrique, nous concentrons donc nos efforts, dans la suite, sur les cations divalents.

9.2.1 Evolution des seuils K expérimentaux en fonction de la nature des cations divalents

Composition des échantillons

Des spectres XANES ont été enregistrés au seuil K du Cr sur la ligne BM30b de l'ESRF pour des grenats magnésiens de composition suivante :

- $Mg_{2.98}(Al_{1.93}Cr_{0.04})_{1.97}Si_{3.03}O_{12}$: synthétique [52] de couleur rose pâle, fourni par C. Geiger
- $(Mg_{2.14}Fe_{0.52}Ca_{0.31}Mn_{0.03})_{3.00}(Al_{1.91}Cr_{0.12}Fe_{0.06})_{2.09}Si_{2.95}O_{12}$: pyrope naturel provenant de Ant Hill, de couleur rouge sombre
- $(Mg_{1.70}Fe_{1.17}Ca_{0.14}Mn_{0.09})_{3.10}(Al_{2.03}Cr_{0.001})_{2.03}Si_{2.92}O_{12}$: pyrope naturel de couleur violette provenant du Sri Lanka (variété : rhodolite)
- $(Mn_{1.76}Mg_{0.98}Ca_{0.13}Fe_{0.12})_{2.99}(Al_{2.00}V_{0.02}Cr_{0.008})_{2.02}Si_{2.98}O_{12}$: pyrope naturel de couleur marron
- $(Ca_{2.87}Mn_{0.05}Mg_{0.02})_{2.94}(Al_{1.93}V_{0.02}Ti_{0.01}Cr_{0.003})_{1.96}Si_{2.99}O_{12}$: grossulaire naturel de couleur verte, provenant du Québec

Comme pour le pyrope Ant Hill, la spectroscopie d'absorption optique a permis de mettre en évidence dans les deux autres pyropes naturels la présence de Fe sous forme majoritairement

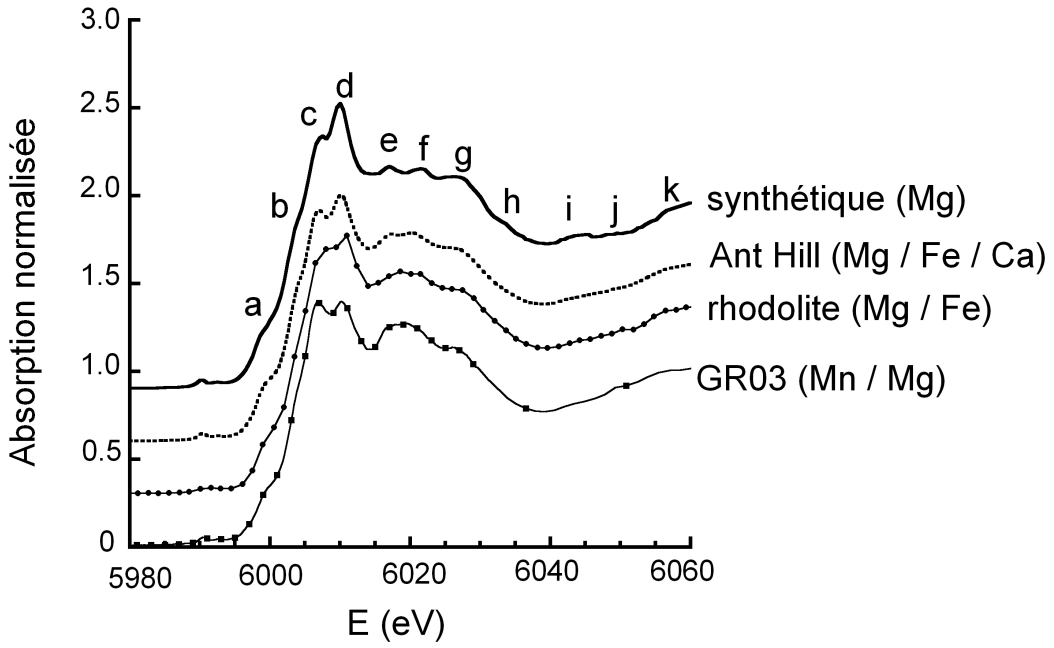

Figure 9.4: Spectres XANES au seuil K du Cr enregistrés pour différents pyropes magnésiens de composition différentes (un synthétique et trois naturels). On donne entre parenthèses la nature des cations divalents majoritaires compte tenu de la composition. Les structures sont nommées comme dans le chapitre 5. Les structures h, i, j et k ont été ajoutées par rapport à cette notation.

divalente, incorporé en site dodécaédrique (voir annexe A).

Comparaison des seuils obtenus pour les grenats magnésiens

La figure 9.4 présente les seuils d'absorption pour ces quatre grenats, les cations divalents majoritaires étant indiqués entre parenthèses. Afin de discuter l'influence des voisins à moyenne distance du Cr sur son environnement local, le spectre pris comme référence est celui du pyrope synthétique, pour lequel la totalité des cations divalents sont des ions Mg^{2+}. La position des différentes structures est résumée dans le tableau 9.1. La comparaison des spectres XANES entre les pyropes synthétique et Ant Hill a déjà été effectuée dans le chapitre 5. Néanmoins, il nous a semblé d'une part intéressant d'en rappeler ici les résultats afin de faciliter la lecture du manuscrit. D'autre part, nous considérons ici un domaine en énergie plus large (5980-6060 eV) pour comparer les différents spectres.

Pour le pyrope Ant Hill, les atomes de Mg restent les deuxièmes voisins majoritaires, mais ils sont accompagnés de cations divalents plus gros, Fe^{2+} et Ca^{2+} principalement, qui représentent une proportion voisine de 25 %. Le spectre correspondant présente les mêmes structures que celui du pyrope synthétique, la position de toutes les structures (la f exceptée) étant très voisine pour les deux spectres. Les différences se situent au niveau de l'augmentation du rapport d'intensité $R=\frac{I(c)}{I(d)}$ entre les structures c et d (visibles à 6007 eV et 6010 eV) et de la diminution de l'intensité des structures h et i par rapport au spectre du pyrope synthétique. Par ailleurs, la position de la structure f est décalée de 1 eV vers les faibles énergies pour le pyrope naturel. Ce second point est en accord avec ce qui a été observé dans la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$, pour laquelle l'augmentation de la concentration en Cr produit un décalage des structures vers les faibles énergies dû à l'accroissement des distances entre le Cr absorbeur et ses voisins à moyenne

structure	pyrope synthétique	pyrope naturel	rhodolite	GR03
a	$\sim$ 5999	$\sim$ 5999	$\sim$ 5999	$\sim$ 5999
b	$\sim$ 6004	$\sim$ 6004	$\sim$ 6004	$\sim$ 6004
c	6007.2	6007.0	$\sim$ 6007.1	6006.7
d	6010.0	6010.0	$\sim$ 6010.5	6010.4
e	6017.0	6017.1	$\sim$ 6017.7	6016.5
f	6021.3	6020.2	$\sim$ 6020.8	6019.5
g	$\sim$ 6027	$\sim$ 6027	$\sim$ 6027	6027
h	$\sim$ 6033	–	–	–
i	$\sim$ 6043	–	–	–
j	$\sim$ –	–	$\sim$6050	$\sim$ 6050
k	$\sim$ 6057	$\sim$ 6056	$\sim$ 6056	$\sim$6056

Table 9.1: Position en eV des différentes structures visibles sur les spectres XANES des quatre grenats chromifères dilués.

distance. Ceci indique que les structures c, d, f, h et i sont dues à des contributions (au moins partiellement) des cations divalents.

Pour la rhodolite, la proportion des cations divalents autres que Mg^{2+} est plus importante que pour le pyrope Ant Hill, puisqu'elle représente environ 45 %. Par comparaison de ces deux spectres, on constate que les structures a, b, c, d, g, h, j et k ont des positions et des intensités voisines. Pour les structures c et d, il n'est pas possible de conclure sur le rapport de leurs intensités car le pas en énergie dans la région du seuil est trop grand pour permettre son évaluation quantitative (ce spectre n'a pas été enregistré dans les mêmes conditions que les trois autres). La position des structures e et f est intermédiaire entre celles observées pour le grenat naturel et pour le synthétique. Les structures h et i ne sont par ailleurs pas visibles, mais on observe un pic supplémentaire (j) à 6050 eV environ.

Pour le grenat GR03, les cations divalents autres que Mg^{2+} sont majoritaires, puisqu'ils représentent environ 67 % de la totalité. Le rayon ionique de Mn^{2+} étant voisin de celui de Fe^{2+} ($r_{Mn^{2+}} = 0.96$ Å *vs* $r_{Fe^{2+}} = 0.92$ Å [108]), ces deux cations jouent donc un rôle similaire. Par comparaison avec les trois autres spectres, on constate que les positions des structures a, b, c, d, g, h, j et k sont voisines de celles de la rhodolite. Le rapport R des intensités des structures c et d est plus grand que dans les pyropes synthétique et Ant Hill. Enfin, la structure f est décalée vers les faibles énergies, ce qui conduit à l'augmentation de l'intensité du pic visible à 6018 eV environ (e et f).

Cette analyse des spectres XANES expérimentaux a donc permis de montrer que l'augmentation de la taille des cations divalents conduit essentiellement à l'augmentation du rapport des intensités entre les structures c et d et au décalage de la position du pic f vers les faibles énergies. Parallèlement, l'intensité des structures h et i diminue, tandis que celle du pic j augmente.

Comparaison entre grenats magnésien et calcique

La figure 9.5 présente les spectres XANES expérimentaux pour le pyrope synthétique et le grossulaire naturel. Les différences sont très prononcées, en particulier au niveau du rapport d'intensité entre les structures c et d, et des intensités des pics e, f et k. Dans le grossulaire, les structures c et d ont une intensité voisine, qui par ailleurs est assez élevée, et leur écart en énergie

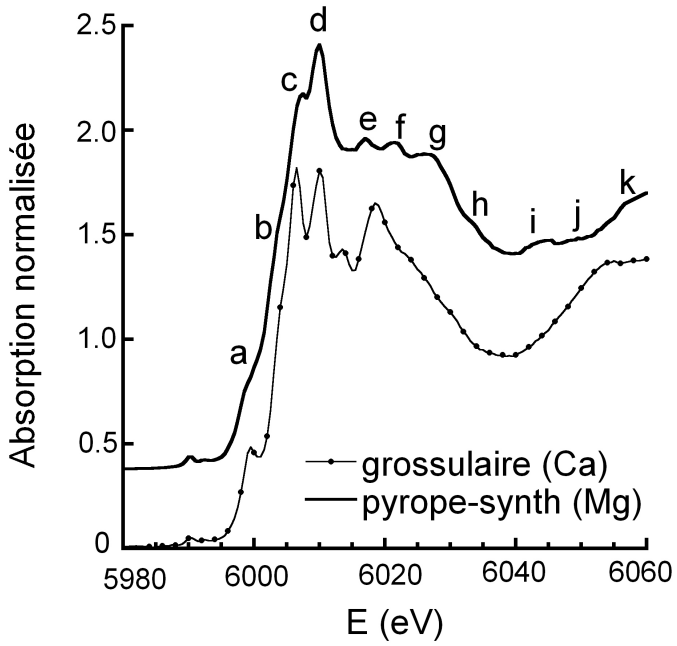

Figure 9.5: Spectres XANES au seuil K du Cr enregistrés pour le pyrope synthétique et le grossulaire naturel.

est supérieur à celui observé dans le pyrope. Par ailleurs, la structure e est beaucoup moins intense que celle de f dans le grossulaire, alors que dans les grenats magnésiens, on observe des intensités voisines. Enfin, le pic k a une intensité voisine de celle du pic g dans le grossulaire, alors qu'il est moins intense dans les grenats magnésiens. Ces trois points de comparaison semblent mettre en évidence la signature du grenat (calcique ou magnésien) dans le spectre XANES.

Conclusion

Nos résultats indiquent que l'environnement structural et électronique du Cr absorbeur dans le grenat est modifié par la nature des cations divalents. Dans la zone explorée par le photoélectron 1s (dans un rayon de l'ordre de 5 Å), les seuls cations divalents se trouvent en position de deuxièmes voisins. Ils sont donc susceptibles d'exercer des effets indirects sur la structure électronique du Cr, via les oxygènes premiers voisins. Il apparaît donc nécessaire de compléter notre analyse par des calculs de spectres, afin de mieux comprendre cette influence sur la variation de la distance Cr-O d'une part et sur la nature de la liaison Cr-O d'autre part.

9.2.2 Etude théorique de l'influence de la nature des deuxièmes voisins dans les grenats

Principe du calcul

Nous allons maintenant tenter de séparer dans l'influence des deuxièmes voisins l'aspect purement structural (*i.e.*, les distances Cr-O et Cr-deuxièmes voisins) de l'aspect électronique (*i.e.*, dans quelle mesure la substitution chimique aux deuxièmes voisins modifie l'environnement électronique du Cr, à distances interatomiques identiques). Pour cela, nous adoptons une approche théorique basées sur les calculs *ab initio* de spectres XANES, dont l'idée générale est la suivante. Le système de départ est le modèle relaxé obtenu pour le pyrope. Dans cette structure théorique,

les deuxièmes voisins du Cr sont des cations Mg^{2+} situés à une distance de 3.22 Å. Le principe du calcul est de remplacer ces six deuxièmes voisins par des cations d'une autre nature, la distance entre le Cr et ceux-ci étant fixée à 3.22 Å : de cette manière, nous pourrons évaluer l'influence de la substitution chimique des deuxièmes voisins sur la liaison Cr-O, toutes choses étant égales par ailleurs. Il faut souligner que ces modèles de grenats correspondent à des composés fictifs, et qu'aucune donnée expérimentale ne peut être obtenue. Notre objectif est donc de comparer les seuils calculés afin de voir dans quelle mesure l'environnement électronique du Cr est affecté par la nature des deuxièmes voisins. Par ailleurs, les pré-seuils calculés seront également comparés, de manière à voir si celle-ci se manifeste sur la séparation des orbitales d du Cr.

Nous avons considéré quatre modèles de grenats, chacun étant associé à une maille cubique de 160 atomes substitué par un atome de Cr en site octaédrique :

- modèle pyrope : ce modèle est le modèle relaxé de pyrope chromifère obtenu dans le chapitre 5, avec le paramètre de maille recalé à a_{exp}. Les distances Cr-O et Cr-Mg valent respectivement 1.96 Å et 3.22 Å.

- modèle pyrope-Ca : ce modèle est obtenu à partir du précédent en substituant les six deuxièmes voisins Mg par des atomes de Ca, à distances interatomiques fixées. Les distances Cr-O et Cr-Ca valent donc respectivement 1.96 Å et 3.22 Å.

- modèle grossulaire : ce modèle est le modèle relaxé de grossulaire chromifère obtenu dans le chapitre 6, avec le paramètre de maille recalé à a_{exp}. Les distances Cr-O et Cr-Ca valent respectivement 1.99 Å et 3.31 Å.

- modèle grossulaire-Mg : ce modèle est obtenu à partir du précédent en substituant les six deuxièmes voisins Ca par des atomes de Mg, à distances interatomiques fixées. Les distances Cr-O et Cr-Mg valent donc respectivement 1.96 Å et 3.31 Å.

Il faut insister sur le fait que les positions atomiques ne sont pas relaxées après substitution des deuxièmes voisins. Notre objectif est donc d'étudier l'influence seule de la substitution Ca/Mg sur les seuils K d'une part, ce qui permettra d'interpréter de façon plus précise les structures du XANES, et sur les pré-seuils K d'autre part, afin d'obtenir des informations sur la façon dont les orbitales d du Cr sont affectées. Les spectres calculés pour les modèles pyrope-Ca et grossulaire-Mg seront également comparés à ceux obtenus respectivement pour le grossulaire et le pyrope.

L'idéal aurait été d'effectuer des calculs similaires pour des deuxièmes voisins Fe et Mn. Ceci n'a pas pu être réalisé, car nous avons rencontré des problèmes de convergence pour le calcul de la densité de charge. Les ions Fe^{2+} et Mn^{2+} ont en effet des configurations électroniques respectives égales à $[Ar]d^6$ et $[Ar]d^5$, ce qui pose le problème de leur couplage magnétique. Dans le calcul, le moment de spin total a été imposé pour la supercellule à la valeur $\frac{3}{2}$, de façon à forcer les spins des ions deuxièmes voisins à s'orienter de telle sorte qu'ils ne contribuent pas au moment de spin de la cellule. Ceci revient à forcer l'ion Fe^{2+} à adopter une configuration bas spin, et à imposer un couplage antiferromagnétique pour les ions Mn^{2+}. Néanmoins, le calcul de la densité de charge avec le trou de cœur sur le Cr absorbeur converge mal dans le cas des voisins Fe, voire pas du tout pour les voisins Mn. Nous n'avons donc pas calculé ici les spectres XANES correspondants.

structure	pyrope	pyrope-Ca	structure	grossulaire-Mg	grossulaire
a	5999.1	5999.4	A	5999.4	5999.6
b	6003.5	6004.9	B	6003.8	6004.5
c	6007.3	6008.0	C	6005.7	6006.5
d	6009.8	6010.5	D	6010.1	6010.1
e	6016.7	6016.6	E	6014.5	6013.0
f	6020.9	6019.5 / 6021.8	F	6019.7	6018.6 / 6021.0
g	6025.1 /6027.0	6026.8	G	6023.7 / 6025.7	6023.0 / 6025.7
h	6034.1	6031.1	H	6028.9	6030.8
i	6039.0 / 6042.5	6042.2	I	6037.0 / 6040.6	6038.9
j	6048.3	6048.0	J	6047.5	6044.1
k	6056.6	6055.6	K	6052.3	6051.2

Table 9.2: Position en eV des différentes structures visibles sur les spectres XANES calculés pour les quatre modèles théoriques.

Analyse des seuils K en fonction de la nature des deuxièmes voisins

Les sections efficaces d'absorption ont été calculées dans l'approximation dipolaire électrique pour les modèles précédents en utilisant un *cutoff* de la base d'onde planes, un nombre de points k et une convolution linéaire par morceaux identiques à ceux utilisés pour le pyrope et le grossulaire chromifères (chapitres 5 et 6). La figure 9.6 présente les résultats obtenus. Pour les deux systèmes pyrope/pyrope-Ca et grossulaire-Mg/grossulaire, on constate que la substitution Mg/Ca à distances interatomiques fixées provoque dans le spectre XANES des changements importants, que nous allons maintenant commenter.

a- Influence de la substitution Mg/Ca sur la position des structures

La position des différentes structures est résumée dans le tableau 9.2. Au vu de ces données, on observe des effets communs provoqués par la susbtitution Mg/Ca pour les deux systèmes. Lorsque les deuxièmes voisins sont des atomes de Ca, la position des structures a/A, b/B et c/C est décalée vers les hautes énergies, tandis que la structure f/F est séparée en deux pics. Le pic i/I est séparé en deux lorsque le Cr est voisin d'atomes de Mg. Par ailleurs, les structures j/J et k/K sont observées à plus faible énergie si les deuxièmes voisins sont des Ca.

Des différences sont néanmoins constatées : la position de la structure e est identique pour pyrope et pyrope-Ca, alors que la structure E est décalée vers les faibles énergies pour le grossulaire par rapport au modèle grossulaire-Mg. La structure g est unique pour le pyrope, mais elle est séparée en deux pics pour les autres modèles. La position du pic H est plus élevée dans le grossulaire que dans le grossulaire-Mg, alors que celle du pic h est plus faible dans le pyrope-Ca que dans le pyrope.

b- Influence de la substitution Mg/Ca sur les intensités des structures

Au niveau des intensités, les différences majeures se situent sur les structures c, d, e, f, h, j et k pour le système pyrope/pyrope-Ca et sur les structures C, D, E, F, J et K pour grossulaire-Mg/grossulaire. L'intensité des pics c et d diminue, comme leur rapport R, lorsque les deuxièmes voisins du Cr sont des atomes de Ca. En revanche, elle est plus élévée dans le grossulaire que dans le grossulaire-Mg. L'effet est donc opposé dans les deux systèmes. La structure f/F est

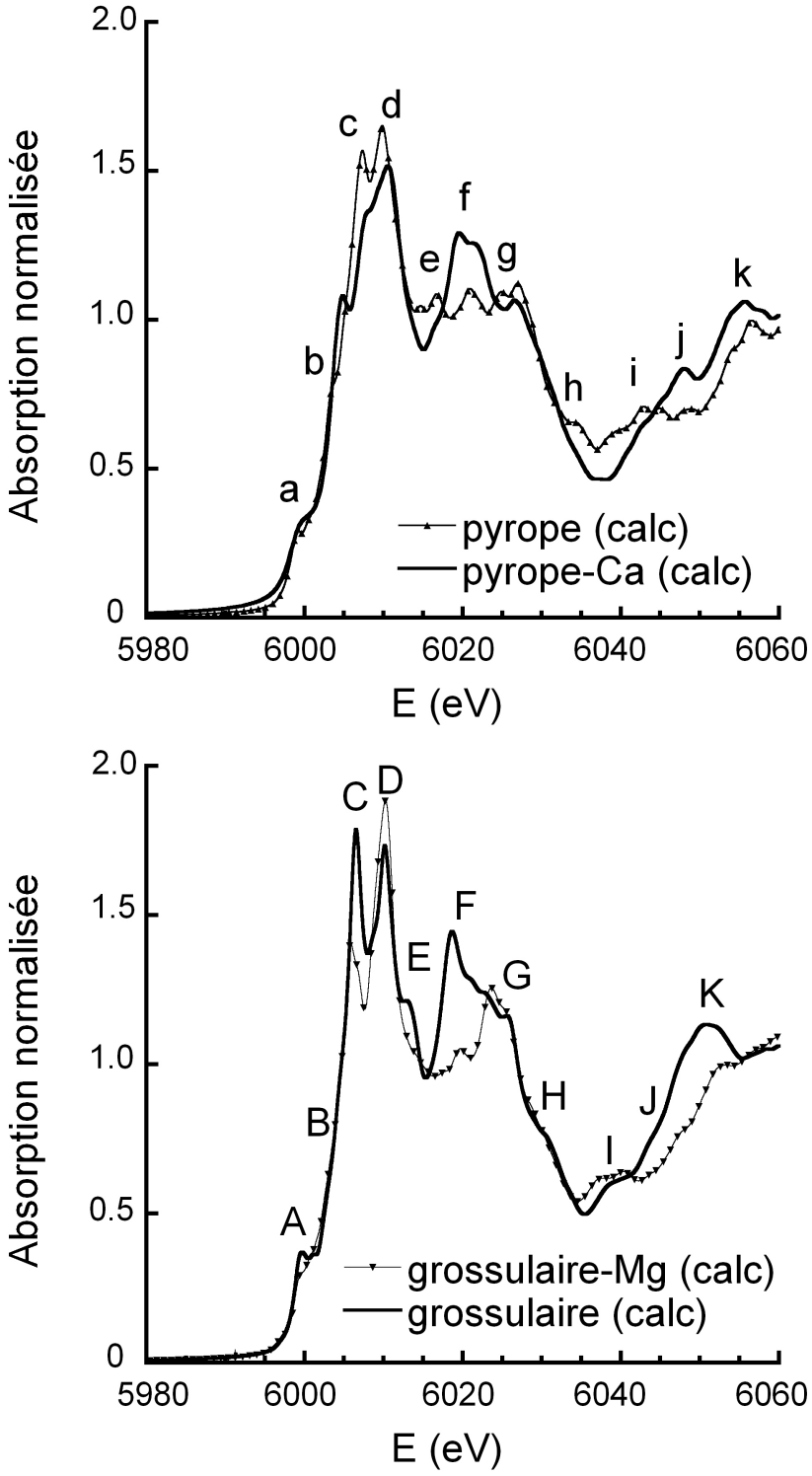

Figure 9.6: Seuils K calculés pour différents modèles de grenats. La figure du haut présente les seuils calculés pour les modèles pyrope et pyrope-Ca. La figure du bas présente les seuils calculés pour les modèles grossulaire et grossulaire-Mg.

également très affectée : on observe une intensité plus élevée (relativement à celle de la structure g) lorsque les deuxièmes voisins sont des Ca pour les deux systèmes. Enfin, les structures j/J et k/K sont plus intenses lorsque le Cr est voisin d'atomes de Ca.

c- Comparaison entre les modèles pyrope/grossulaire-Mg et pyrope-Ca/grossulaire

Les spectres calculés pour les modèles pyrope/grossulaire-Mg d'une part, et d'autre part, pyrope-Ca/grossulaire, sont assez différents, ce qui reflète les différences importantes au niveau des distances interatomiques et de la structure. Deux similitudes sont néanmoins observées : l'intensité de la structure f/F par rapport à celle de g/G semble être une signature de la nature des deuxièmes voisins seuls. Dans une moindre mesure, les intensités des structures j et k sont également liées à celle-ci.

d- Conclusion

Les résultats théoriques montrent que la substitution Mg/Al affecte fortement le spectre XANES, ce qui dénote un changement important de l'environnement électronique du Cr. En particulier, l'intensité de la structure f/F est très affectée par la nature des deuxièmes voisins. Dans la mesure où la position des structures a et b, proches du seuil, est également modifiée, il semble intéressant de poursuivre l'analyse sur le pré-seuil afin de déterminer si cette influence s'exerce aussi sur les orbitales $3d$.

Analyse des pré-seuils K en fonction de la nature des deuxièmes voisins

Dans le chapitre 8, nous avons montré que les calculs monoélectroniques, s'ils ne permettent pas de reproduire de façon quantitative le dichroïsme du pré-seuil K (*i.e.*, les intensités et les positions relatives des pics), fournissent en revanche le bon nombre de pics et une vision claire des transitions quadrupolaires électriques en utilisant la polarisation en spin. Dans le cas des grenats, nous avons donc utilisé cette approche, en calculant la section efficace d'absorption pour un seul site du Cr : on ne s'intéresse en effet pas ici à la dépendance angulaire du cristal, mais on cherche à comprendre de façon qualitative l'influence des deuxièmes voisins sur la séparation des orbitales d. Le site du Cr étant centrosymétrique, comme dans le cas du spinelle, les structures du pré-seuil sont en effet dues à des transitions quadrupolaires électriques. Dans un premier temps, on détaillera l'attribution des pics pour le cas du Cr dans le pyrope. Les mêmes calculs ayant été réalisés pour les quatre modèles de grenats, on discutera dans un deuxième temps l'évolution de ces structures lorsque la nature des deuxièmes voisins est modifiée.

a- Pré-seuil K du Cr dans le pyrope

La symétrie du site du Cr étant trigonale (de groupe ponctuel C_{3i}), le raisonnement concernant l'attribution des transitions est similaire à celui effectué pour le cas du spinelle dans le chapitre 8 : on calcule la section efficace quadrupolaire électrique pour différentes orientations $(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}},\hat{\mathbf{k}})$ et on attribue les pics visibles en fonction de l'expression de l'opérateur de transition. Pour déterminer quelle est la symétrie des états sondés, il faut donc d'abord déterminer à quelle(s) représentation(s) irréductible(s) il appartient. Pour cela, on utilise l'expression des états propres de C_{3i} en fonction des orbitales d dans le cube, dont les formules sont données dans l'annexe de la publication sur la dépendance angulaire du pré-seuil K du Cr dans le spinelle [67]. Si l'on inverse ces expressions, on obtient :

$$
\begin{aligned}
d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(a_{1g}(t_{2g}) + e_{g+}(t_{2g}) + e_{g-}(t_{2g})) \\
d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{3}}a_{1g}(t_{2g}) - (\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{i}{2})e_{g+}(t_{2g}) + (-\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{i}{2})e_{g-}(t_{2g}) \\
d_{yz} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}a_{1g}(t_{2g}) + (\frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{i}{2})e_{g+}(t_{2g}) + (\frac{1}{2\sqrt{3}} + \frac{i}{2})e_{g-}(t_{2g}) \\
d_{3z^2-r^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(e_{g+}(e_g) + e_{g-}(e_g)) \\
d_{x^2-y^2} &= \frac{i}{\sqrt{2}}(e_{g+}(e_g) - e_{g-}(e_g))
\end{aligned}
\tag{9.1}
$$

La figure 9.7 présente la section efficace d'absorption quadrupolaire électrique (non-normalisée) calculée pour le site du Cr dans le modèle pyrope pour ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [110]$, $\hat{\mathbf{k}} = [1\bar{1}0]$) et ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$, $\hat{\mathbf{k}} = [010]$). Un paramètre de convolution γ très faible (0.005 eV) a été utilisé afin de pouvoir séparer les différents états. Les énergies sont données par rapport au niveau de Fermi pris comme zéro, et les contributions des deux spins sont séparées.

Pour ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [110]$, $\hat{\mathbf{k}} = [1\bar{1}0]$), l'opérateur de transition est proportionnel à $(x^2 - y^2)$. Au vu des expressions précédentes, il permet de sonder uniquement les états de symétrie e_g. On observe pour le spin majoritaire un pic à 1.01 eV au-dessus du niveau de Fermi, qui correspond aux états vides $e_g^{\uparrow}(\mathrm{e}_g)$. En dessous du niveau de Fermi, une structure large est visible : comme dans le cas du spinelle, elle est due à des états e_g hybridés avec les orbitales p des oxygènes. Pour le spin minoritaire, on observe deux pics, localisés à 1.15 eV et 2.61 eV : celui à plus haute énergie correspond aux états $e_g^{\downarrow}(\mathrm{e}_g)$, tandis que le second peut être dû aux états $e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$ ou $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$. La convolution utilisée permet en effet de pouvoir séparer ces deux états, dont la séparation est due

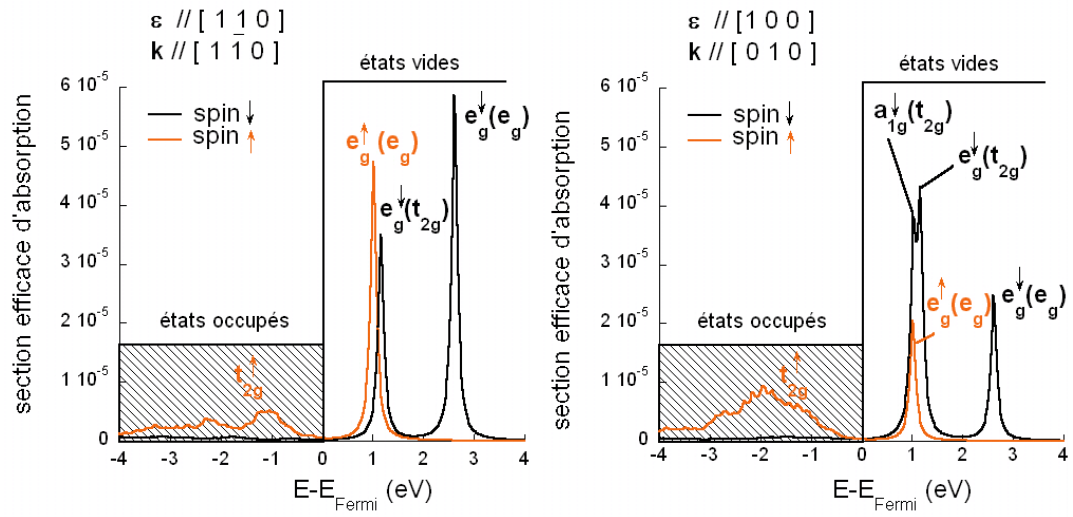

Figure 9.7: Section efficace d'absorption quadrupolaire électrique calculée pour le pyrope au seuil K du Cr pour ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [110]$, $\hat{\mathbf{k}} = [1\bar{1}0]$), et ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$, $\hat{\mathbf{k}} = [010]$). Les énergies sont données par rapport au niveau de Fermi pris comme zéro. La section efficace correspondant à des transitions vers les états occupés est hachurée. La contribution des deux spins est représentée.

à la distorsion trigonale. L'orientation choisie permettant de sonder des états de type e_g, celui à 1.16 eV correspond donc aux états vides $e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$.

Pour ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$, $\hat{\mathbf{k}} = [010]$), l'opérateur de transition est proportionnel à (xy), ce qui permet de sonder les états de type e_g et a_{1g}. On observe pour le spin majoritaire un pic à 1.01 eV au-dessus du niveau de Fermi, qui correspond aux états vides $e_g^{\uparrow}(\mathrm{e}_g)$. Sa position est en effet identique à celle observée pour l'autre orientation. En dessous du niveau de Fermi, la structure visible est due aux états $e_g^{\uparrow}(\mathrm{t}_{2g})$: comme dans le cas du spinelle, sa largeur est due à l'hybridation entre états $e_g(\mathrm{t}_{2g})$ et $e_g(\mathrm{e}_g)$ à cause de la distorsion trigonale, les états $e_g(\mathrm{e}_g)$ étant eux-mêmes hybridés avec les orbitales p des oxygènes. Pour le spin minoritaire, les deux pics $e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$ et $e_g^{\downarrow}(\mathrm{e}_g)$ sont observés à la même énergie que pour l'autre orientation. On observe un pic supplémentaire à 1.03 eV au-dessus du niveau de Fermi, proche du pic $e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$, qui correspond donc aux niveaux $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$. La séparation des états t_{2g} due à la distorsion trigonale vaut donc environ 0.12 eV, ce qui est cohérent avec la faible distorsion de l'octaèdre CrO_6 (voir chapitre 5). La position du barycentre des états $e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$ et $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$ vaut 1.07 eV, et la différence en énergie entre celui-ci et le pic $e_g^{\downarrow}(\mathrm{e}_g)$ vaut 1.54 eV. Cette valeur est probablement sous-estimée dans le calcul, comme pour le spinelle. Dans la suite, ces pics seront désignés par $t_{2g}^{\downarrow}$ et $e_g^{\downarrow}$ respectivement, et leur différence en énergie sera notée Δ_X.

Pour confirmer l'attribution du pic $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$, nous avons choisi la troisième orientation ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [111]$, $\hat{\mathbf{k}} = [111]$). Une base de la représentation a_{1g} dans le groupe C_{3i} est en effet la fonction $(3\mathrm{Z}^2\text{-}\mathrm{r}^2)$, où Z désigne l'axe trigonal [111]. L'orientation choisie permet donc de sonder sélectivement cet état. Pour cela, il a fallu supprimer dans le code utilisé les commandes testant l'orthogonalité de $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ et $\hat{\mathbf{k}}$: il en résulte que l'intensité obtenue pour la section efficace n'est pas correcte. Notre objectif étant de confimer la position en énergie du pic $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$, cela n'est pas réellement gênant. La figure 9.8 montre le resultat obtenu : pour le spin majoritaire, on observe une structure large uniquement en dessous du niveau de Fermi. Pour le spin minoritaire, un seul pic est visible à 1.03 eV comme pour l'orientation ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$, $\hat{\mathbf{k}} = [010]$), ce qui confirme son attribution.

b- Evolution du pré-seuil K du Cr en fonction des deuxièmes voisins

Dans ce paragraphe, nous allons maintenant discuter l'influence de la nature des deuxièmes voisins sur les structures du pré-seuil, et en particulier sur la valeur de Δ_X, qui donne une idée de la séparation t_{2g}-e_g des orbitales d. Nous avons déjà évoqué les limites de l'approche monoélectronique pour décrire de façon quantitative les pré-seuils, notamment concernant la sous-estimation de Δ_X par rapport au spectre expérimental, d'une part, et à la valeur du champ cristallin Δ_O d'autre part. Il faut rappeler que celui-ci est défini pour le spin majoritaire. Notre objectif n'est donc pas de comparer les valeurs absolues de Δ_X et de Δ_O, mais d'observer une tendance sur la variation de Δ_X qu'on pourra extrapoler à celle de Δ_O. Pour cela, la section efficace d'absorption a été calculée pour les quatre modèles évoqués précédemment dans l'approximation quadrupolaire électrique, pour $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$ et $\hat{\mathbf{k}} = [010]$. La figure 9.9 présente les résultats obtenus pour le spin minoritaire. Afin de s'affranchir des différences sur la valeur du niveau de Fermi, les sections efficaces ont été recalées en énergie de façon à faire coïncider la position du pic $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$. Pour les quatre modèles, on observe un nombre de pics semblable, ce qui est cohérent avec le fait que la symétrie C_{3i} du site du Cr est la même. Le tableau 9.3 résume la position en énergie de différents pics, ainsi que la valeur de Δ_X.

La valeur de Δ_X diminue de 0.14 eV entre le pyrope et le grossulaire, ce qui représente

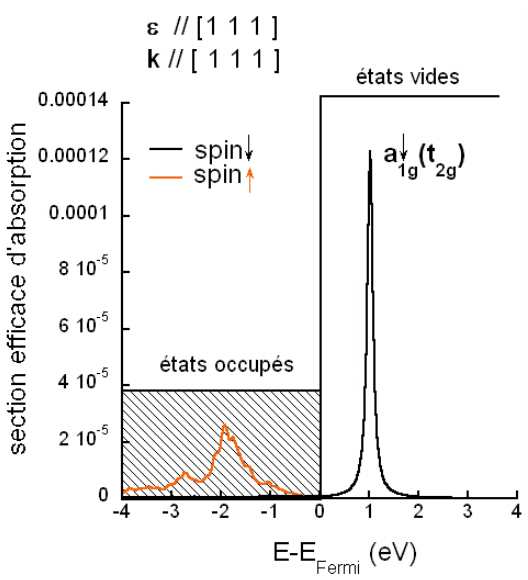

FIGURE 9.8: Section efficace d'absorption quadrupolaire électrique calculée pour le pyrope au seuil K du Cr pour ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [111]$, $\hat{\mathbf{k}} = [111]$).

une diminution de 10 %. Cette évolution est cohérente avec la diminution de 8 % de Δ_O, d'après les données d'absorption optique (voir chapitre 7). Les calculs théoriques permettent donc d'observer la même tendance sur la variation de Δ_X que sur celle de Δ_O, avec un ordre de grandeur voisin. Entre les modèles pyrope et pyrope-Ca, la valeur de Δ_X diminue de 0.04 eV, qui vaut environ 25 % de la diminution de Δ_X entre pyrope et grossulaire. Ceci permet de conclure que la modification de la nature des deuxièmes voisins, à distances interatomiques

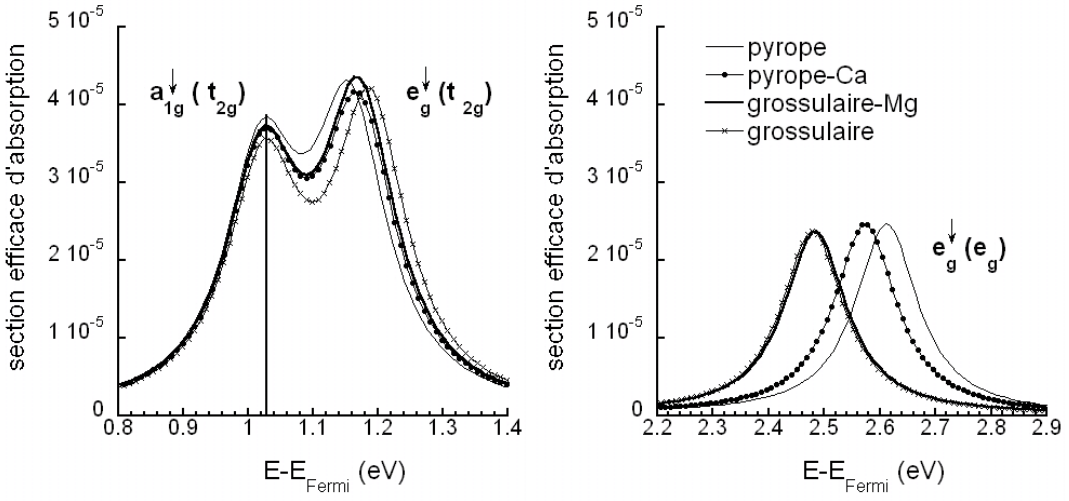

FIGURE 9.9: Section efficace d'absorption quadrupolaire électrique calculée pour le spin minoritaire au seuil K du Cr. Le calcul a été fait pour $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$ et $\hat{\mathbf{k}} = [010]$, en utilisant les quatre modèles différents de grenat. La figure de gauche présente un zoom des sections efficaces d'absorption entre 0.8 eV et 1.4 eV. La figure de droite présente un zoom des sections efficaces d'absorption entre 2.2 eV et 2.9 eV. Pour les deux figures, la position du pic $a_{1g}^{\downarrow}(t_{2g})$ a été fixée à une valeur identique pour les quatre modèles (celle du pyrope).

fixes, exerce une influence non négligeable sur la séparation t_{2g}-e_g des orbitales *d*. En revanche, la valeur de Δ_X est voisine pour les modèles grossulaire et grossulaire-Ca, ce qui peut paraître *a priori* incompatible avec la conclusion précédente. Néanmoins, il faut rappeler que dans ces deux modèles, les deuxièmes voisins sont situés à une distance plus grande du Cr (3.31 Å *vs* 3.22 Å) et que la distance Cr-O est également plus grande (1.99 Å *vs* 1.96 Å). Ceci tend à montrer que l'influence des deuxièmes voisins ne s'exerce que lorsque ces distances sont faibles. Par ailleurs, même s'il faut rester prudent compte-tenu des faibles variations observées, la séparation $e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$ - $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$ semble être légèrement inférieure lorsque les deuxièmes voisins sont des atomes de Mg.

La figure 9.10 présente l'évolution de la position des niveaux occupés pour le spin majoritaire. Les positions sont résumées dans le tableau 9.4. La valeur de l'énergie d'échange entre $e_g^{\downarrow}$ et $e_g^{\uparrow}$ semble plus faible lorsque les deuxièmes voisins sont des atomes de Ca, toutes choses étant égales par ailleurs. Néanmoins, il est difficile de conclure sur la pertinence et la signification de ce résultat, sans objet de comparaison. Il serait utile dans cette perspective de réaliser des calculs similaires pour d'autres types de deuxièmes voisins.

modèle théorique	$a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$	$e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$	$e_g^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$- $a_{1g}^{\downarrow}(\mathrm{t}_{2g})$	$t_{2g}^{\downarrow}$	$e_g^{\downarrow}$	Δ_X
pyrope	1.03	1.15	0.12	1.07	2.61	1.54
pyrope-Ca	1.03	1.16	0.13	1.07	2.57	1.50
grossulaire-Mg	1.03	1.17	0.14	1.08	2.48	1.40
grossulaire	1.03	1.19	0.16	1.08	2.48	1.40

Table 9.3: Energie des différents niveaux exprimée en eV par rapport au niveau de Fermi du modèle pyrope, pour le spin minoritaire dans les quatre modèles théoriques.

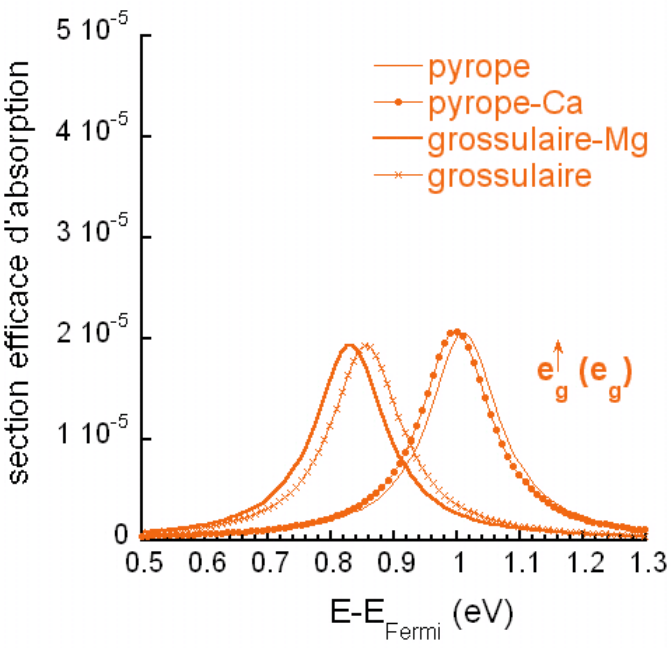

Figure 9.10: Section efficace d'absorption quadrupolaire électrique calculée pour le spin majoritaire, au seuil K du Cr, entre 0.5 eV et 1.3 eV. Le calcul a été fait pour $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = [100]$ et $\hat{\mathbf{k}} = [010]$, en utilisant les quatre modèles précédents de grenats. La position du pic a_{1g} est toujours fixée à une valeur identique.

modèle théorique	$e_g^{\uparrow}$	$e_g^{\downarrow}$	$e_g^{\downarrow}$-$e_g^{\uparrow}$
pyrope	1.01	2.61	1.60
pyrope-Ca	1.00	2.57	1.57
grossulaire-Mg	0.83	2.48	1.65
grossulaire	0.86	2.48	1.62

Table 9.4: Energie des niveaux $e_g^{\uparrow}$ et $e_g^{\downarrow}$ exprimée en eV par rapport au niveau de Fermi du modèle pyrope, pour les quatre modèles théoriques.

9.2.3 Spectroscopie XES au seuil K du Cr

La figure 9.11 présente les spectres d'émission Kβ enregistrés pour un pyrope et un rubis préparés sous forme de poudre, ainsi que pour un échantillon monocristallin de grossulaire. Ce grenat étant cubique et la fluorescence étant majoritairement dipolaire, on peut raisonnablement affirmer que la dépendance angulaire du spectre est négligeable. Sur la figure de gauche sont présentées les raies Kβ' et K$\beta_{1,3}$: leur position est très voisine pour les deux grenats, de même que celle du premier moment (5947.3 eV). Pour le rubis, en revanche, celle-ci vaut 5946.9 eV, ce qui indique une diminution du spin effectif des électrons $3d$. Pour les raies Kβ'' et K$\beta_{2,5}$, visibles sur la figure de droite, on constate que la position du niveau de Fermi est voisine pour les deux grenats, mais qu'elle est plus élevée dans le rubis. L'écart en énergie entre les deux raies est plus important d'environ 0.5 eV dans le pyrope que dans le grossulaire. Dans le rubis, il vaut 1.1 eV de plus que dans ce dernier. Ces différences indiquent que la position des niveaux $2s$ des ligands par rapport au niveau de Fermi est la plus basse dans le rubis.

Au niveau des minéraux dilués, on observe donc des différences plus importantes que dans la solution solide $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$. Il serait nécessaire de pouvoir expliquer ces résultats en réalisant des calculs multiélectroniques pour simuler les spectres. En particulier, il faudrait pouvoir quantifier l'interaction d'échange $3p$-$1s$, le transfert de charge ligand-métal (en utilisant des interactions de configuration), ainsi que l'influence de la symétrie du site.

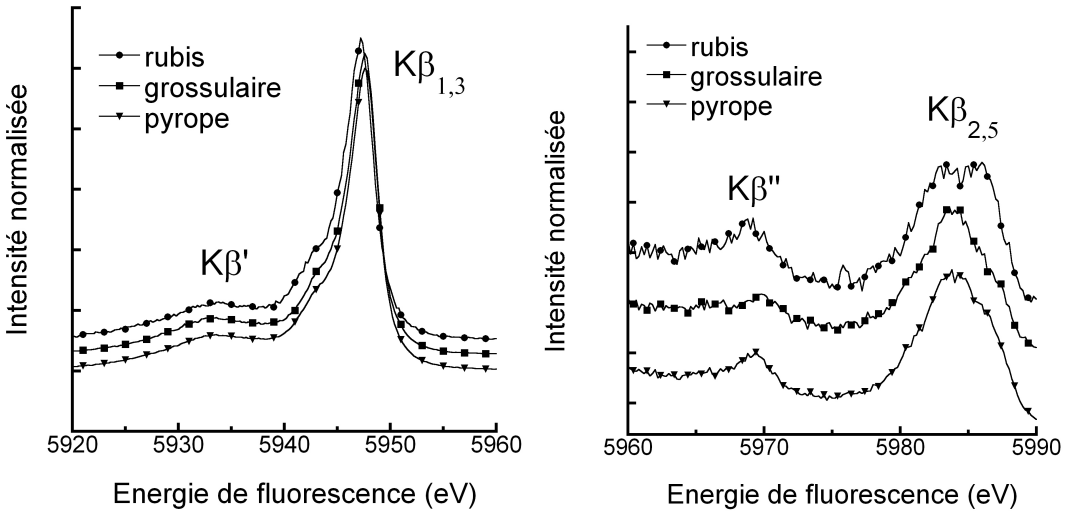

Figure 9.11: Spectres XES enregistrés pour un grossulaire et un pyrope naturels monocristallins et une poudre synthétique de rubis. La figure de gauche montre les raies d'émission Kβ' et K$\beta_{1,3}$. La figure de droite montre les raies satellites Kβ'' et K$\beta_{2,5}$.

9.2.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que la substitution des deuxièmes voisins affecte le spectre XANES, ce qui dénote un changement important de l'environnement électronique du Cr. L'étude théorique menée sur les pré-seuils nous a permis d'établir que, toutes choses étant égales par ailleurs, la substitution des deuxièmes voisins Mg par des atomes de Ca induit une perturbation importante des orbitales $3d$ du Cr : en particulier, une diminution non négligeable de la séparation t_{2g}-e_g a été constatée. Cette influence ne paraît pas en revanche s'exercer lorsque les deuxièmes voisins se trouvent à une distance plus éloignée du Cr. La nature de la liaison chimique Cr-O semble donc dépendre de la nature et de la distance des deuxièmes voisins. L'acquisition et la simulation de spectres XES pour des grenats de composition différente permettrait de quantifier cette influence sur la valeur du paramètre de Racah en particulier.

9.3 Couplage entre deux impuretés colorantes : exemple des paires Fe-Ti dans le corindon α-Al_2O_3

Dans le corindon, la présence de Ti^{3+} en substitution de Al^{3+} induit une coloration rose pâle. Lorsque Al^{3+} est substitué par Fe^{3+}, pour de faibles concentrations, on observe une couleur jaune pâle [20, 36]. Le mécanisme de coloration est due à une absorption d-d, qui peut être interprétée dans le cadre des modèles discutés dans cette thèse (théorie de Tanabe-Sugano, modèle de charges ponctuelles...). En revanche, lorsque le fer et le titane sont présents dans le corindon, on constate une couleur bleue intense, dont l'origine est attribuée à l'existence d'un transfert de charge intervalent $Fe^{2+} + Ti^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$ [32, 33, 36] : l'énergie de cette transition vaut environ 2.1 eV. Le transfert d'un électron est induit par l'absorption de la lumière, ce processus étant plus efficace que l'absorption entre niveaux $3d$ pour une impureté isolée [85]. De nombreuses études expérimentales, basées sur la spectroscopie d'absorption optique et la résonance paramagnétique électronique, ont été menées dans différentes conditions (réductrices et oxydantes) afin de comprendre l'origine de ce transfert de charge [19, 32, 33, 36, 83, 85, 111] : si l'existence de paires Fe-Ti est désormais priviligiée pour expliquer la couleur du saphir bleu, la connaissance précise du mécanisme est encore incertaine. En particulier, l'influence exercée par les sites lacunaires en Al et celle des paires Fe^{2+}-Fe^{3+} sont mal connues. Des investigations théoriques semblent donc nécessaires.

Durant sa thèse, E. Gaudry a effectué des calculs de minimisation d'énergie sur ce système dans une approche LSDA : l'énergie de transfert de charge entre l'état fondamental Fe^{2+} - Ti^{4+} et l'état excité $Fe^{3+} + Ti^{3+}$ a été estimée à 1.26 eV, une valeur très inférieure à celle mesurée en absorption optique. Il a par ailleurs été constaté que l'électron devant être localisé sur le Ti est manquant dans l'état excité Fe^{3+}- Ti^{3+}.

Dans cette section, nous présentons les résultats des calculs polarisés en spin menés sur les paires Fe-Ti dans le corindon, pour lequel nous avons testé une autre fonctionnelle d'échange et de corrélation (GGA) ainsi que l'effet du paramètre de Hubbard U. L'utilisation de celui-ci sur les centres métalliques peut en effet permettre de localiser les électrons d, et donc de récupérer l'électron manquant sur le Ti^{3+}. Nous avons calculé de façon auto-cohérente la valeur de U pour les ions Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{3+} et Ti^{4+} selon la procédure détaillée dans [25, 73]. Par ailleurs, nous avons utilisé la fonctionnelle de pénalité, dont l'effet est de contraindre l'occupation individuelle des orbitales d. Ce travail a été fait à l'occasion d'un séjour de quatre semaines dans le groupe du Pr N. Marzari du MIT, aux Etats-Unis. Ceci a été l'occasion de me familiariser avec ces outils théoriques, qui ont permis d'obtenir des résultats très satisfaisants sur différents systèmes

(molécules et complexes en solution [73, 110]). En particulier, la fonctionnelle de pénalité s'est révélée déterminante pour simuler le transfert de charge entre Fe^{3+} et Fe^{2+} en solution [110]. Elle a donc été testée ici pour la première fois sur une structure cristalline. Les résultats présentés ci-après sont préliminaires. Bien qu'ils doivent être suivis d'investigations complémentaires, il nous a semblé intéressant de les inclure à ce stade dans cette thèse.

9.3.1 Approche GGA

Calcul des structures non-substituée α-Al_2O_3 et substituée par une paire Fe-Ti

Le système de départ est la maille rhomboédrique primitive du corindon (contenant 10 atomes). Les pseudopotentiels utilisés sont des *ultrasofts* [131] dans l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) [95], dont les paramètres sont donnés dans le chapitre 3. Les positions atomiques et les paramètres de la maille ($a_R = 5.13$ Å, $\alpha = 55.33°$ [139]) sont relaxés de façon à minimiser l'énergie totale, les forces interatomiques et la pression externe. La zone de Brillouin a été échantillonnée pour une grille de points k 2×2×2, avec un *cutoff* de 35 Ry. Les paramètres obtenus sont : $a_R = 5.25$ Å et $\alpha = 55.41°$. A partir de ce système relaxé, on construit une supercellule 2×2×2, qui contient donc 32 atomes de Al et 48 O.

Pour le calcul du système substitué par une paire Fe-Ti, nous avons considéré que les deux ions sont localisés sur le même axe C_3, *i.e.*, au centre de deux octaèdres partageant une face. Selon Nassau [85], le recouvrement entre les orbitales d_{z^2} (où z est l'axe trigonal) des ions paramagnétiques est responsable du transfert de charge. Par ailleurs, la distance Fe-Ti est plus faible que dans la configuration où ils occupent des octaèdres connectés par une arête. Pour cette géométrie, on considère donc le cas d'une paire Fe^{2+} - Ti^{4+} et d'une paire Fe^{3+} - Ti^{3+}. Dans ce premier calcul, les deux ions sont couplés ferromagnétiquement. Pour l'état excité, on couple des ions de spin $\frac{5}{2}$ et $\frac{1}{2}$ (Fe^{3+} et Ti^{3+} ont pour configuration électronique respective [Ar]$3d^5$ et [Ar]$3d^1$). La valeur du moment de spin S_z imposée à la supercellule est donc 3. Pour l'état fondamental, elle vaut 2. Néanmoins, il faut mentionner que le transfert d'un électron devant se faire à $\Delta S = 0$, ceci implique de prendre $S_z = 2$ dans l'état excité et donc de coupler les ions de façon antiferromagnétique. Ceci n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse, mais devra être effectué dans le futur.

Nous avons également considéré le cas d'un Fe^{3+} seul et d'un Ti^{3+} en substitution dans le corindon : pour ces deux systèmes, la valeur de S_z vaut respectivement $\frac{5}{2}$ et $\frac{1}{2}$. Les positions atomiques sont ensuite relaxées pour les quatre supercellules avec le même *cutoff* (35 Ry), au point Γ + (1/2, 1/2, 1/2) de la zone de Brillouin. Le code utilisé est Quantum-ESPRESSO (PWSCF 3.1) [12] .

Résultats de l'approche GGA

Le tableau 9.5 résume les distances obtenues pour les quatre systèmes, comparées à celles calculées dans l'approche LDA.

Les distances calculées dans l'approche GGA sont globalement plus élevées que celles obtenues par le calcul LDA. Cet écart est lié principalement à la surestimation du paramètre de maille a_R (environ 2 %) pour la structure de départ α-Al_2O_3. Il faut rappeler que dans le calcul LDA, celui-ci avait été fixé à la valeur donnée par Duan et al. ([30]), qui est très proche de la valeur expérimentale [139] : il semble donc cohérent d'obtenir des distances interatomiques plus faibles dans ce cas. Ici, nous avons choisi de ne pas fixer a_R dans le calcul afin de trouver le minimum absolu de l'énergie totale. La diminution de 2 % du paramètre de maille pour les systèmes

supercellule	S_z	fonctionnelle	O-Ti	Fe-O	Al-Ti	Fe-Al	Fe-Ti
α-Al_2O_3:Ti^{3+}	$\frac{1}{2}$	LDA [44]	1.97 (3)	–	2.68 (1)	–	–
			2.07 (3)	–	2.84 (3)	–	–
		GGA	1.98 (3)	–	2.74 (1)	–	–
			2.10 (3)	–	2.90 (3)	–	–
α-Al_2O_3:Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	LDA [44]	–	1.92 (3)		2.72 (1)	–
			–	2.10 (3)	–	2.83 (3)	–
		GGA	–	1.92 (3)	–	2.78 (1)	–
			–	2.12 (3)	–	2.88 (3)	–
α-Al_2O_3:Fe^{2+}-Ti^{4+}	2	LDA [44]	1.97 (3)	1.97 (3)	2.85 (3)	2.83 (3)	2.54 (1)
			1.99 (3)	2.12 (3)	–	–	–
		GGA	1.98 (3)	1.98 (3)	2.90 (3)	2.88 (3)	2.59 (1)
			2.00 (3)	2.13 (3)	–	–	–
α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+}	3	LDA [44]	1.97 (3)	1.92 (3)	2.83 (3)	2.84 (3)	2.76 (1)
			2.06 (3)	2.12 (3)	–	–	–
		GGA	1.99 (3)	1.92 (3)	2.90 (3)	2.90 (3)	2.80 (1)
			2.06 (3)	2.12 (3)	–	–	–

Table 9.5: Distances interatomiques calculées pour les quatre modèles théoriques en utilisant une fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA ([44]) ou GGA.

substitués (après relaxation, de façon similaire à ce qui a été fait pour le spinelle et les grenats dans la partie 2) permettrait d'obtenir un meilleur accord sur les distances entre les deux approches : néanmoins, notre objectif premier n'est pas de comparer les distances interatomiques, mais les différences d'énergie totale entre les deux approches.

Les valeurs des énergies totales sont données dans le tableau 9.6. Les calculs LDA ont été effectués par E. Gaudry avec un autre programme : il ne faut donc pas comparer la valeur des énergies totales pour les calculs LDA et GGA / GGA+U, mais la différence d'énergie totale entre deux systèmes.

La présence de la paire Fe-Ti dans le corindon conduit à une stabilisation par rapport aux impuretés isolées : la somme des énergies totales des supercellules α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+} et α-Al_2O_3 est inférieure de 0.12 eV à la somme des énergies des systèmes α-Al_2O_3:Fe^{3+} et α-Al_2O_3:Ti^{3+}. Cet écart est voisin de celui calculé en LDA (0.11 eV [44]). L'état fondamental est α-Al_2O_3:Fe^{2+}-Ti^{4+}, stabilisé de 1.57 eV par rapport à l'état excité α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+} : cette énergie de transfert de charge est en meilleur accord avec l'expérience (2.1 eV environ) que celle déterminée en LDA (1.26 eV [44]). Néanmoins, elle est largement sous-estimée. On peut donc conclure que la fonctionnelle GGA permet de mieux décrire la paire Fe-Ti, mais que son effet est insuffisant. Au vu des densités d'état calculées en LDA, on peut supposer que l'état excité α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+} est toujours mal décrit en GGA. Nous allons donc maintenant ajouter une contrainte sur la localisation des électrons d pour les deux ions métalliques, grâce à l'utilisation du paramètre de Hubbard U.

9.3.2 Calcul du paramètre de Hubbard U

Nous avons dans un premier temps déterminé la valeur de U pour les niveaux d des ions Ti^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{2+} et Fe^{3+} isolés, en substitution dans α-Al_2O_3. Ceci a été réalisé de façon auto-

supercellule	S_z	fonctionnelle	Energie (eV)
Al_2O_3		LDA	-22864.59
		GGA	-22761.03
		GGA + U	-22761.03
Al_2O_3:Ti^{3+}	$\frac{1}{2}$	LDA	-24388.02
		GGA	-24289.77
		GGA + U	-24287.23
Al_2O_3:Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	LDA	-26137.37
		GGA	-26146.83
		GGA + U	-26144.80
Al_2O_3:Fe^{2+}-Ti^{4+}	2	LDA	-27655.17
		GGA	-27677.02
		GGA + U	-27672.09
Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+}	3	LDA	-27653.91
		GGA	-27675.45
		GGA + U	-27670.92

Table 9.6: Energie totale calculée pour les quatre systèmes en utilisant une fonctionne LDA, GGA et GGA+U. La valeur de U, pour chacun des ions, a été prise comme la moyenne de celles obtenues pour les deux valences nominales afin de pouvoir comparer les énergies totales : pour Ti, U_{moy} = 2.75 eV, pour Fe, U_{moy} = 5.55 eV. Attention, les calculs LDA ont été effectués par E. Gaudry avec un autre programme : il ne faut donc pas comparer directement la valeur des énergies totales pour les calculs LDA et GGA / GGA+U.

cohérente suivant la méthode décrite dans [25, 73] et rappelée dans le chapitre 3. Pour Ti^{4+} et Fe^{2+}, le défaut de charge est compensé automatiquement par un fond diélectrique réparti sur la supercellule. La valeur de U est donc calculée *ab initio*, mais elle est certainement déterminée dans une certaine mesure par les pseudopotentiels utilisés. On constate que pour chaque élément, la valeur de U calculée pour les deux valences nominales est différente, ce qui signifie que l'intensité de la contrainte devant être imposée pour localiser les électrons *d* dépend de leur nombre. Avant de poursuivre le calcul des paires Fe^{2+}-Ti^{4+} et Fe^{3+}-Ti^{3+} en GGA+U, il faut prendre la valeur moyenne U_{moy} pour chaque élément (2.75 eV pour Ti, 5.55 eV pour Fe), afin de pouvoir comparer les valeurs de l'énergie totale (celle-ci est en effet dépendante de la valeur de U).

supercellule	S_z	U (eV)
α-Al_2O_3:Ti^{3+}	$\frac{1}{2}$	2.4
α-Al_2O_3:Ti^{4+}	0	3.1
α-Al_2O_3:Fe^{2+}	$\frac{5}{2}$	6.0
α-Al_2O_3:Fe^{3+}	2	5.1

Table 9.7: Valeurs obtenues pour le paramètre de Hubbard selon la procédure auto-cohérente décrite dans [73].

9.3.3 Résultats de l'approche GGA+U

Energie de transfert de charge

Les valeurs des énergies totales calculées pour les différents systèmes sont résumées dans le tableau 9.6. La paire Fe^{3+}-Ti^{3+} est moins stable que les deux impuretés isolées : la somme des énergies totales des supercellules α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+} et α-Al_2O_3 est supérieure de 0.08 eV à la somme des énergies des systèmes α-Al_2O_3:Fe^{3+} et α-Al_2O_3:Ti^{3+}. Par ailleurs, l'énergie de transfert de charge vaut 1.17 eV pour l'approche GGA+U, contre 1.57 eV en GGA et 1.26 eV en LDA. Ces résultats semblent assez surprenants : l'ajout du paramètre de Hubbard ne semble pas améliorer la description de l'état excité et défavorise l'existence de paires Fe^{3+}-Ti^{3+}. Pour tenter d'interpréter cela, il est nécessaire de comparer les valeurs des occupations des niveaux *d*.

Occupation des orbitales *d*

Le tableau 9.8 résume l'ensemble des valeurs obtenues pour les occupations *d* par les calculs GGA et GGA+U (voir chapitre 3 pour la méthode utilisée pour leur détermination). En premier lieu, il faut constater que pour l'ensemble des ions, l'occupation est supérieure au nombre d'électrons *d* nominal, donné par la configuration électronique. Dans le cas du Fe^{2+}, on observe que six spinorbitales *d* ont une occupation proche de 1, les autres ayant une occupation fractionnaire. De même, pour Fe^{3+}, cinq spinorbitales sont totalement occupées. Il est vrai que ces occupations sont issues d'une projection des états de Kohn-Sham projetés sur les orbitales *d* ([25]) et que la base atomique choisie est celle qui diagonalise la matrice d'occupation (voir chapitre 3) : néanmoins, le nombre d'occupations voisines de 1 semble identique au nombre d'électrons *d* donné par la configuration électronique de l'ion. Le fait que l'occupation totale des spinorbitales *d* est supérieur au nombre d'électrons *d* nominal est probablement dû à l'existence d'un transfert de charge depuis les O vers le métal. La différence entre Fe^{2+} et Fe^{3+} ne se traduit pas sur les occupations par une diminution de 1, mais d'environ 0.4 électron. Ce résultat contredit l'idée qu'on peut se faire du nombre d'oxydation, pour un ion appartenant à un solide.

Néanmoins, la valeur obtenue pour Ti^{4+} est très surprenante car elle est voisine de 3.8, alors que la configuration électronique est $[Ar]3d^0$. Pourtant, aucune occupation entière n'est observée, ce qui semble cohérent avec le fait qu'il n'a pas d'électrons *d*. L'occupation des niveaux *d* pour Ti^{3+} est très voisine de celle de Ti^{4+}, ce qui est également inattendu. On devrait par ailleurs observer une occupation entière, ce qui n'est pas le cas : on peut donc penser que cet ion est mal décrit, que ce soit à l'état isolé ou dans la paire Fe^{3+}-Ti^{3+}. Il semble nécessaire de déterminer si les résultats très surprenants obtenus pour les occupations du Ti correspondent à une réalité physique ou s'il s'agit d'un artéfact lié au pseudopotentiel du Ti. Pour tester ce dernier point, on pourrait prioritairement en modifier les paramètres. Il semble en effet que la manière de générer ce pseudopotentiel (et notamment la façon dont on traite les états de semi-cœur) exerce un effet important sur les résulats du calcul. La thèse de V. Trinité est entièrement consacrée à l'étude de cette influence, pour les phases métalliques du titane et pour TiO_2 [126]. Il faut mentionner qu'au vu de ces résultats, la valeur de 3.8 que nous avons obtenue pour l'occupation des orbitales $3d$ semble correspondre à celle d'un Ti métallique neutre.

L'ajout de U_{moy} diminue la valeur des occupations pour les ions isolés : cela signifie qu'une partie des électrons donnée par les O est mieux localisée sur ceux-ci, et non pas sur le métal. Cette tendance est donc conforme à l'effet escompté. Le système α-Al_2O_3:Fe^{2+}-Ti^{4+} semble mieux décrit en GGA+U qu'en GGA : la valeur des occupations du Fe^{2+} est en effet plus proche de la valeur déterminée pour α-Al_2O_3:Fe^{2+}. En revanche, les occupations du Ti^{4+} impliqué

supercellule	fonctionnelle	occupations d du Fe	occupations d du Ti
Al_2O_3:Ti^{3+}	GGA	–	3.854
	GGA + U	–	3.743
Al_2O_3:Ti^{4+}	GGA	–	3.791
	GGA + U	–	3.694
Al_2O_3:Fe^{2+}	GGA	6.439	–
	GGA + U	6.316	–
Al_2O_3:Fe^{3+}	GGA	6.086	–
	GGA + U	5.904	–
Al_2O_3:Fe^{2+}-Ti^{4+}	GGA	6.285	3.794
	GGA + U	6.246	3.692
Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+}	GGA	6.078	3.839
	GGA + U	5.896	3.732

Table 9.8: Valeur de l'occupation totale des orbitales d du Fe et du Ti dans les différents systèmes considérés. La valeur de U, pour chacun des ions, a été prise comme la moyenne de celles obtenues pour les deux valences nominales ([Ar]$3d^0$ et [Ar]$3d^1$ pour Ti^{4+} et Ti^{3+}, [Ar]$3d^5$ et [Ar]$3d^6$ pour Fe^{3+} et Fe^{2+}).

dans une paire sont voisines de celles d'un ion isolé, en GGA comme en GGA+U. Pour le système α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+}, les occupations sont voisines de celles des ions isolés, pour les deux fonctionnelles. Le paramètre de Hubbard améliore la localisation des électrons entre les O et les centres métalliques, mais ne permet visiblement pas de modifier la répartition des électrons entre ceux-ci dans l'état excité.

9.3.4 Utilisation de la fonctionnelle de pénalité

Les résultats précédents ont montré deux difficultés.

- Les ions Ti^{4+} et Ti^{3+} ne sont pas différenciés dans le calcul du point de vue de leurs occupations. Au vu des occupations fractionnaires calculées pour Ti^{3+}, celui-ci semble mal décrit.
- L'énergie de l'état excité est sous-estimée par rapport à l'expérience : jusqu'ici, nous avons considéré que les deux ions sont couplés de façon ferromagnétique. Comme on l'a mentionné, le transfert d'un électron devant se faire à $\Delta S = 0$, il est donc possible que l'état excité ne soit pas celui calculé jusqu'ici.

Pour tenter de répondre à ces deux interrogations, nous avons effectué quelques tests en utilisant la fonctionnelle de pénalité, qui permet de contraindre les occupations individuelles des orbitales par rapport à des occupations de référence [110]. Une première étape consiste à déterminer celles-ci pour chacun des ions, car le code dans lequel la fonctionnelle est implémentée (espresso 3.1-CP) ne donne pas nécessairement les mêmes valeurs : en particulier, il peut arriver que des occupations fractionnaires deviennent entières. Pour cela, on considère des supercellules substituées par des paires Fe^{2+}-Fe^{2+}, Fe^{3+}-Fe^{3+}, Ti^{3+}-Ti^{3+} et Ti^{4+}-Ti^{4+}. Pour le Ti^{3+}, nous avons à nouveau obtenu des occupations fractionnaires. Si l'on contraint une occupation à une valeur entière, le système évolue vers l'état précédent, avec des valeurs d'occupations voisines de

celles du Ti^{4+}. Il ne semble donc pas possible de simuler un Ti^{3+} différent d'un Ti^{4+} du point de vue des occupations. Pour l'état excité, un calcul a été effectué avec $S_z = 2$: les occupations obtenues sont celles de l'état fondamental Fe^{2+}-Ti^{4+}. L'utilisation de pénalités ne semble pas à première vue contraindre les occupations du Fe à adopter les valeurs calculées pour le Fe^{3+} : un électron supplémentaire est toujours localisé sur le fer de façon à former un Fe^{2+}.

9.3.5 Conclusion

Nous avons montré ici que l'approche GGA permet d'obtenir une énergie de transfert électronique en meilleur accord avec l'expérience. L'utilisation du paramètre de Hubbard U sur les électrons *d* du Fe et du Ti, couplée à la fonctionnelle de pénalité, ne produit pas l'amélioration escomptée mais clairement son contraire. Il semble donc impératif de pouvoir expliquer cet échec. Par ailleurs, nous avons constaté dans les deux approches que l'état excité α-Al_2O_3:Fe^{3+}-Ti^{3+} est mal décrit, en raison du fait que la différence entre Ti^{3+} et Ti^{4+} n'est pas significative du point de vue de l'occupation des orbitales *d*.

Plusieurs pistes de travail peuvent être suggérées. Tout d'abord, il faudrait calculer les densités d'état afin de déterminer où les niveaux *d* du Fe et du Ti sont localisés par rapport au gap de la structure hôte α-Al_2O_3 : s'ils sont en effet mal placés dans le gap, les résultats obtenus, notamment les occupations surprenantes de Ti^{3+} et Ti^{4+}, pourraient en partie s'expliquer. Il serait alors nécessaire de calculer la structure du corindon en ajoutant une valeur de U sur Al et/ou O de façon a élargir la largeur de la bande interdite. Enfin, il faut déterminer si le fait que le Ti^{3+} ne puisse pas être différencié d'un Ti^{4+} du point de vue de ses occupations est lié à un artéfact de calcul (lié au pseudopotentiel ou à la DFT). Pour cela, il est nécessaire de tester l'influence du pseudopotentiel du Ti, afin de conclure en premier lieu sur la pertinence des occupations obtenues pour le Ti^{4+}. L'existence de Ti^{3+} (avec un électron *d*) a été observée en Résonance Paramagnétique Electronique dans α-Al_2O_3:Ti^{3+}, mais sa concentration est en revanche très faible dans le saphir bleu α-Al_2O_3:Fe-Ti, la concentration en Ti^{3+} est très faible [32]. La transition électronique observée dans le visible pourrait donc être due à un transfert de charge intervalent Fe^{2+}-Fe^{3+}, le titane jouant seulement le rôle de compensateur de charge pour le fer. Il serait donc intéressant de procéder à une étude similaire (utilisant le paramètre U et la fonctionnelle de pénalité) pour les paires Fe^{2+}-Fe^{3+} dans le corindon, avant d'aborder des systèmes plus complexes faisant intervenir des trimères Fe-Fe-Ti.

9.4 Conclusion sur l'influence des deuxièmes voisins

Dans ce chapitre, des résultats et des pistes de réflexion, basés sur l'utilisation des spectroscopies XANES et XES ainsi que des calculs *ab initio*, ont été présentés concernant l'influence de l'environnement à moyenne distance sur la variation du champ cristallin. En particulier, la nature des deuxièmes voisins semble jouer un rôle non négligeable sur la séparation des orbitales *d* qui sont impliquées dans l'absorption optique à l'origine de la couleur. Le dépassement nécessaire du modèle de charges ponctuelles pour expliquer les variations de champ cristallin nécessite donc de prendre en compte également l'environnement électronique local du Cr. L'utilisation de spectroscopies de cœur (XAS, XES au seuil K du Cr), couplée à des approches théoriques, permet d'obtenir en cela des informations directes. Pour interpréter leur variation, un obstacle réside dans le fait que ces données sont obtenues en la présence d'un trou de cœur, absent pour une transition *d*-*d*. L'utilisation de la spectroscopie RIXS pour mesurer les excitations *d*-*d* permettrait de contourner cette difficulté. Néanmoins, le fait que le processus soit résonnant complique

pour l'instant son interprétation théorique : en particulier, la dépendance angulaire de l'émission couplée à l'absorption n'est pas encore prise en compte.

Une autre difficulté réside dans le fait de concilier une vision multiélectronique centrée sur le Cr et une vision monoélectronique prenant en compte l'influence du solide, afin de croiser les différentes informations. Une perspective prometteuse réside dans une approche couplée DFT-multiplets, qui utilise dans des calculs multiplets le facteur de réduction des intégrales de Slater calculé à partir d'un modèle monoélectronique [11, 90]. Le couplage entre impuretés colorantes $3d$, comme dans le cas du saphir bleu, représente une complexité additionnelle : afin de considérer la paire formée, seuls des calculs monoélectroniques sont possibles, mais ils nécessitent peut-être de dépasser le cadre de la DFT pour déterminer l'énergie de transfert de charge intervalent.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour double objectif d'étudier la structure cristallographique et électronique locale autour du chrome en substitution de l'aluminium dans des cristaux cubiques, et de discuter l'origine de la variation du champ cristallin en relation avec l'environnement du chrome à courte et moyenne distance.

Ces questions ont été abordées en combinant des spectroscopies sélectives du chrome et des approches théoriques (monoélectronique et multiélectronique). Nous avons effectué des développements théoriques généraux dans le formalisme des tenseurs sphériques (chapitre 3), et nous avons appliqué ces résultats au cas de la section efficace d'absorption X, de façon à extraire les propriétés spectroscopiques d'un site individuel à partir de celles du cristal cubique. L'étude complète de la dépendance angulaire du pré-seuil K du chrome dans le spinelle a été réalisée, et la combinaison des approches monoélectronique et multiélectronique a permis d'avoir une vision plus claire des transitions électroniques dans le pré-seuil (chapitre 8). Nous avons montré par ailleurs que dans le cas présent, les visions des spectroscopies XANES et d'absorption optique sont compatibles. Ceci suggère la possibilité d'utiliser le dichroïsme linéaire des rayons X pour obtenir des informations quantitatives sur la distorsion du site du chrome dans les cristaux cubiques. Il serait donc intéressant d'adopter une approche semblable sur d'autres cristaux dilués (grenats) et sur les pôles purs correspondants, afin d'en tester la robustesse. Une étude similaire est en cours sur le vanadium trivalent en substitution dans le grenat grossulaire (thèse de A. Bordage). Ce type de méthode pourrait être envisageable pour déterminer la distortion de site dans le cas d'ions de transition dilués dans des cristaux opaques ou ne possédant pas d'électrons d (Ti^{4+}), ces matériaux ne pouvant pas être étudiés par la spectrométrie d'absorption optique et les autres spectroscopies (comme la RPE) étant généralement inopérantes.

L'environnement structural relaxé autour du Cr substitué dans des composés dilués a été déterminé pour le spinelle $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}, les grenats pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+} et grossulaire $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$:Cr^{3+}, grâce à la combinaison des spectroscopies EXAFS et XANES au seuil K du chrome et de calculs *ab initio* (chapitres 4, 5, 6). Il a ensuite été comparé à celui dans les pôles purs correspondants, $MgCr_2O_4$, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ et $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$. Cette comparaison a nécessité par ailleurs d'affiner la structure de la knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$, à partir d'un échantillon synthétisé à haute pression (chapitre 5). Nous avons montré l'existence d'une relaxation structurale importante se produisant lors de la substitution Al/Cr, processus qui affecte principalement les oxygènes premiers voisins du chrome. Dans l'ensemble des cristaux dilués, la première sphère de coordination du Cr est voisine de celle observée dans le pôle pur chromifère correspondant, du point de vue des distances interatomiques et de la symétrie locale. La confrontation permanente entre résultats expérimentaux et théoriques accorde une fiabilité aux résultats obtenus. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment sur le rubis α-Al_2O_3:Cr^{3+} et l'émeraude

$Be_3Al_2Si_6O_{18}$:Cr^{3+}.

Au-delà des premiers voisins oxygènes, la relaxation structurale a une extension limitée : les calculs théoriques montrent que l'expansion du site octaédrique où a lieu la substitution Al/Cr est accommodée par les polyèdres voisins les plus déformables et suggèrent que l'étendue du processus de relaxation est d'autant plus grande que le module de compressibilité du cristal est faible. Ceci confirme les prédictions récentes sur l'investigation des éléments traces dans les minéraux [14]. Néanmoins, la différence observée entre les distances expérimentales et théoriques sur les deuxièmes voisins (et au-delà), compte tenu des incertitudes respectives, nous conduit à mesurer cette conclusion, en l'état actuel des connaissances sur les cristaux contenant du chrome : pour préciser le lien existant entre les propriétés thermodynamiques et structurales (*i.e.*, entre la structure hôte, l'impureté, le processus de relaxation et les aspects énergétiques), une voie intéressante serait d'étendre les investigations, d'une part, à d'autres cristaux incorporant Cr^{3+} en substitution de Al^{3+} en site octaédrique, et d'autre part, à d'autres ions trivalents. Par ailleurs, l'étude de cristaux dilués où se produit une substitution des deuxièmes voisins (comme les cations divalents dans les grenats) permettrait de rationaliser leur influence sur la relaxation autour du Cr, et en particulier sur la valeur de la distance Cr-O. Une approche couplant la spectroscopie d'absorption X et des calculs *ab initio* de minimisation d'énergie, identique à celle employée dans cette thèse, serait certainement adaptée.

Concernant la variation du champ cristallin octaédrique Δ_o dans les cristaux contenant du chrome (dilués et concentrés), nous avons discuté au chapitre 7 son origine dans le cadre du modèle de charges ponctuelles :

$$\Delta_o = \frac{5}{3}\frac{q < r^4 >}{\bar{R}^5_{Cr-O}}, \tag{9.2}$$

où $\bar{R}_{Cr-O}$ est la distance moyenne entre le Cr et ses premiers voisins, q est la charge effective portée par les ligands, et $< r^4 >$ est la valeur moyenne de la puissance quatrième de la distance radiale entre électrons d et le noyau. Celui-ci est l'unique modèle qui permet de relier de façon analytique le champ cristallin Δ_o, grandeur macroscopique, à des propriétés atomiques (l'environnement structural et électronique du chrome). Il semble donc impératif d'améliorer la compréhension du lien existant entre l'absorption optique et la structure cristallographique et électronique locale autour du chrome : cet objectif présente en effet un grand intérêt pour les expérimentateurs et théoriciens étudiant les cristaux naturels ou synthétiques. Dans ce travail de thèse, nous avons confirmé l'intérêt d'une approche couplant spectroscopie EXAFS et calculs *ab initio* pour déterminer la distance moyenne Cr-O dans les cristaux dilués. Nous avons montré que si la variation de la distance moyenne Cr-O joue un rôle important dans celle du champ cristallin, elle n'est toutefois pas en mesure de l'expliquer à elle seule. Il n'est pas donc pas possible de rationaliser, sur la base de cette seule donnée, l'évolution du champ cristallin au sein des solutions solides, entre les cristaux dilués et entre les cristaux concentrés : ceci généralise les résultats obtenus sur l'émeraude, le rubis et la solution solide α-Al_2O_3-α-Cr_2O_3.

Ce résultat important implique que le préfacteur électronique $< r^4 > q$ ne peut pas être considéré comme une constante, lorsque l'on compare des cristaux de structure différente (*i.e.*, si la composition chimique et/ou la concentration en Cr varient) : ceci est par ailleurs cohérent avec la modification du paramètre de Racah B. La liaison chimique, qui est prise en compte dans le modèle par les paramètres q et $< r^4 >$, joue donc un rôle important. Néanmoins, il semble difficile de relier les quantités q, $< r^4 >$ et B. Par ailleurs, l'état actuel des connaissances ne permet pas de quantifier l'influence de ces paramètres sur le champ cristallin. Concernant la charge effective q des oxygènes premiers voisins, il semble logique qu'elle puisse être très diffé-

rente suivant les systèmes considérés, et qu'elle soit directement dépendante de l'environnement propre des ligands. Dans le cas du grenat, nos résultats théoriques montrent en effet que la substitution Ca/Mg aux deuxièmes voisins pourrait affecter la séparation des états d du chrome (chapitre 9). Néanmoins, la détermination de la valeur de q est problématique : elle peut être calculée comme l'intégrale d'une densité de charge, prise sur un volume dont la taille est fixée de façon arbitraire. Ceci rend hasardeuse la comparaison entre des systèmes très différents. En revanche, le paramètre $< r^4 >= \int r^6 dr\ R_2(r)^2$ pourrait être évalué à partir de calculs *ab initio*. Au-delà de la difficulté de quantifier la modification de la liaison chimique sur la variation du champ cristallin, il est certain qu'une limitation importante du modèle de charges ponctuelles tient au fait que l'environnement du chrome est considéré comme parfaitement octaédrique et que le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte.

Le dépassement nécessaire du modèle de charges ponctuelles passe par la simulation des spectres d'absorption optique, pour laquelle plusieurs approches sont actuellement adoptées. Qu'elles soient phénoménologiques (de type modèle de superposition et de recouvrement angulaire) ou *ab initio*, elles tâchent de prendre en compte une partie des ingrédients manquant au modèle des charges ponctuelles et s'appuient sur la connaissance de l'environnement structural et électronique de l'impureté $3d$. En amont de ce type de calcul, des investigations telles que celles effectuées dans cette thèse sont donc nécessaires.

Hormis les distances relaxées entre le chrome et ses premiers voisins et la symétrie réelle du site du chrome, la contribution du solide au-delà de la première sphère de coordination est importante. Nous avons mis ici en évidence que l'environnement à moyenne distance exerce une influence sur les propriétés spectroscopiques du chrome. En particulier, les deuxièmes voisins pourraient avoir un effet privilégié sur la distance Cr-O et la nature de cette liaison, qui contribuerait à la différence de coloration présentée par des grenats magnésiens dilués ayant des compositions chimiques différentes. Il semble donc nécessaire de connaître également l'environnement à moyenne distance (distances et nature des voisins) et d'élargir les investigations à des échantillons synthétiques de grenats dilués, pour lesquels la nature des cations divalents serait différente. La difficulté du calcul consiste à tenir compte des interactions locales sur le chrome, sachant qu'elles sont influencées par des interactions plus lointaines. Il semble donc nécessaire de combiner les approches monoélectronique et multiélectronique pour tenir compte de l'influence de la structure du solide sur la covalence de la liaison [11].

S'il est certain que l'accord entre théorie et expérience sur la position des bandes d'absorption a été considérablement amélioré, le calcul des intensités et donc des spectres complets représente toujours une grande difficulté. Pour le rubis, une tentative récente a permis de calculer un rapport d'intensités satisfaisant pour les transitions, via l'utilisation d'un hamiltonien effectif [90]. Toutefois, cette approche n'est pour l'instant pas généralisable à cause de la règle de parité qui prédit pour le spinelle et le grenat des transitions d'intensité strictement nulle, le site du chrome étant centrosymétrique. La prise en compte d'un couplage vibronique permettrait d'y remédier, mais cela n'est pas encore possible.

Enfin, nous soulignerons que la prise en compte de l'environnement à moyenne distance revêt une importance capitale lorsque l'absorption optique est due à un transfert de charge intervalent entre deux ions de transition voisins. La simulation de tels systèmes, comme les paires Fe-Ti dans le saphir, présente aujourd'hui un degré élevé de complexité. Pour tenter de contourner une partie de ces difficultés, les deux nouvelles approches (DFT+U et fonctionnelle de pénalité) utilisées dans cette thèse constituent des pistes intéressantes et nécessitent de plus amples investigations.

Annexes

Annexe A

Spectroscopie d'absorption optique

A.1 Principe

Le principe de la spectroscopie d'absorption optique consiste à mesurer l'absorption d'un échantillon dans le domaine optique, c'est-à-dire dans le domaine visible (*i.e.*, pour un nombre d'onde compris entre 12500 et 25000 cm^{-1} ou une énergie comprise entre 1.55 et 3.11 eV), du proche infrarouge (NIR) et du proche ultraviolet (UV). Cette spectroscopie est basée sur la loi de Beer-Lambert, qui relie, pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance A à l'épaisseur l de l'échantillon traversée par le faisceau, la concentration c en élément colorant et au coefficient d'extinction molaire ϵ : $A = \epsilon_\lambda lc$. L'absorbance A vaut $log(\frac{I_0}{I})$ où I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité de la lumière transmise.

Le spectrophotomètre utilisé pour les mesures d'absorption optique est un Cary 5G de chez Varian. Il couvre, grâce à des changements de source et de détecteur, la gamme spectrale 5000 cm^{-1}-55000 cm^{-1}. Les sources sont une lampe quartz-iode dans le domaine NIR-visible-proche UV et une lampe à deutérium à haute fréquence dans l'UV ($\lambda < 350$ nm). Un photomultiplicateur détecte le signal dans la gamme NIR ($\lambda > 800$ nm), et une cellule PbS couvre la zone visible et UV. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante, en transmission, pour des monocristaux préalablement polis suivant deux faces parallèles.

En minéralogie, les spectres d'absorption optique peuvent être interprétés dans un premier temps de façon assez qualitative pour étudier la cristallochimie d'un minéral : en effet, la position en énergie des bandes d'absorption pour de nombreux ions de transition, en fonction de leur coordinence, est disponible dans de nombreuses références de la littérature (voir par exemple [20]). Néanmoins, leur exploitation quantitative permet d'accéder à des informations intéressantes, comme par exemple la proportion de plusieurs degrés d'oxydation d'un même élément : la concentration totale de celui-ci étant accessible par des analyses de composition réalisées avec la microsonde électronique, il est possible, si l'on connaît la valeur de ϵ pour les différents ions, de déterminer leur concentration respective. Cette exploitation nécessite d'une part de connaître l'épaisseur de l'échantillon et de mesurer sa densité par la méthode d'Archimède (voir section 3 de cette annexe). D'autre part, il est nécessaire de traiter les spectres bruts expérimentaux afin de les corriger des défauts éventuels liés à l'acquisition (décrochements dûs au changement de lampes et des détecteurs), puis en retrancher les autres phénomènes physiques qui se produisent lors de l'interaction rayonnement-matière (réflexion, diffusion). Ceci a été réalisé pour le pyrope chromifère (voir chapitre 5, afin de quantifier la proportion de Fe^{2+} en site dodécaédrique et de Fe^{3+} en site octaédrique. Pour les autres grenats, le spectre brut a été utilisé pour établir la composition approximative de l'échantillon (notamment pour établir la présence majoritaire de

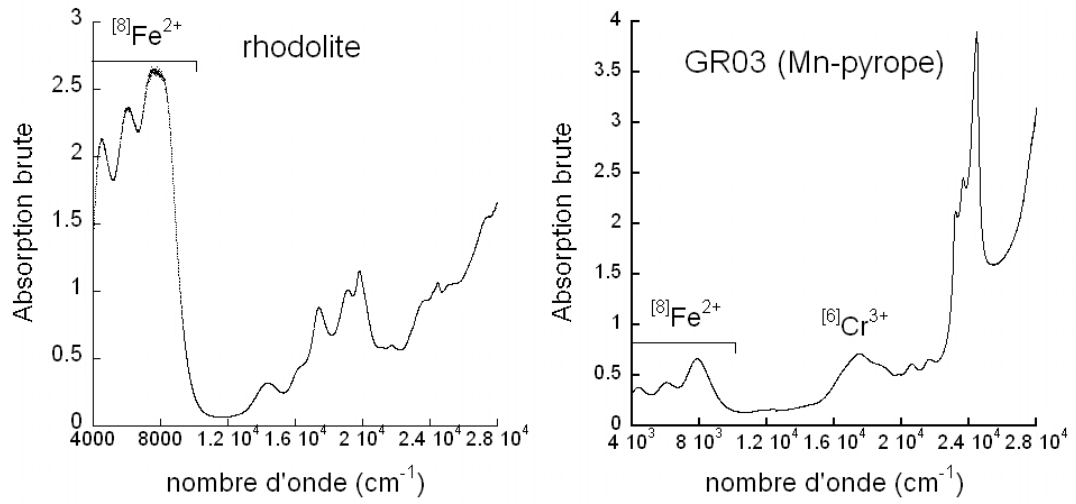

Figure A.1: Spectres d'absorption optique non-corrigés des grenats rhodolite et GR03 (Mn-pyrope).

Fe sous forme Fe^{2+} en site dodécaédrique), qui est celle donnée dans ce manuscrit. Une exploitation plus quantitative des spectres, qui n'a pas été réalisée dans le cadre de cette thèse, serait néanmoins nécessaire pour déterminer de façon plus précise la cristallochimie de ces minéraux naturels, selon la méthode utilisée pour le pyrope.

A.2 Spectres bruts expérimentaux des grenats chromifères

La figure A.1 présente les spectres d'absorption optique des grenats rhodolite et GR03, dont les spectresANES sont discutés dans le chapitre 9.

A.3 Mesure de densité

La mesure de densité est réalisée grâce à la méthode dite d'Archimède. La masse apparente de l'échantillon est mesurée dans l'air (dont la poussée d'Archimède est négligée) et dans un solvant (dont la densité est connue en fonction de la température). La densité est alors donnée par la formule suivante :

$$\rho_{materiau} = \rho_{solvant} \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{solvant}}. \tag{A.1}$$

Le toluène est généralement préféré à l'eau parce qu'il mouille mieux l'échantillon. La formule suivante est utilisée pour évaluer sa densité à une température donnée T (en °C) :

$$\rho_{solvant} = 0.8845 - 0.0009159\ T + 0.000000368\ T^2. \tag{A.2}$$

Annexe B

Données EXAFS de l'ouvarovite naturelle

La référence utilisée pour la spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr est une ouvarovite naturelle provenant des Monts Oural (Russie), de composition $(Ca_{2.97}Fe_{0.02}Mn_{0.01})_{3.00}(Cr_{1.23}Al_{0.75}Ti_{0.03}V_{0.01})_{2.02}Si_{2.98}O_{12}$.

B.1 Acquisition des données EXAFS et traitement des données

Un monocristal d'ouvarovite naturelle a été utilisé comme référence pour la spectoscopie EXAFS. Les données, enregistrées en fluorescence, ont été corrigées de l'autoabsorption sur la partie EXAFS en tenant compte de la composition, à l'aide de l'algorithme ATOMS disponible dans le programme ATHENA. La partie XANES a été corrigée à l'aide du programme FLUO. L'autoabsorption affecte principalement l'intensité de la partie XANES du spectre et de la première structure du spectre EXAFS. Il faut donc souligner qu'au niveau de l'ajustement EXAFS, ces corrections d'autoabsorption vont affecter les valeurs de l'amplitude des chemins de diffusion (reliée au nombre voisins) et des facteurs de Debye-Waller (reliés au désordres statique et dynamique), par rapport aux données non-corrigées. Ces corrections d'autoabsorption peuvent sembler dans une certaine mesure facultatives, puisque l'environnement octaédrique du Cr dans l'ouvarovite utilisée comme référence (comme dans les autres cristaux étudiés) est attesté par les données d'absorption optique. L'utilisation d'une référence pour la détermination du facteur d'amplitude et donc du nombre de voisins apparaît donc moins cruciale que dans le cas de matériaux désordonnés, comme les verres, dont l'environnement structural à courte distance est *a priori* inconnu. Néanmoins, nous avons réalisé ces corrections afin d'obtenir un nombre de voisins et des facteurs de Debye-Waller pertinents. Ceci nous a permis par ailleurs de tester la procédure d'ajustement des spectres EXAFS.

B.2 Résultats

L'ajustement du spectre EXAFS (moyenne de quatre spectres) a été réalisé pour les domaines k = 3.6 - 11.4 Å^{-1} et R = 1.2 - 3.7 Å (dr = 0.1 Å et dk = 2.2 Å^{-1}). La procédure suivie est identique à celle utilisée pour traiter les spectres EXAFS du pyrope et du grossulaire chromifères. Nous avons donc considéré une seule valeur de S_0^2 (lié aux effets multiélectroniques) et une seule valeur de ΔE_0 pour l'ensemble de chemins, qui sont ajustées dans le calcul. S_0^2 et ΔE_0 valent respectivement 0.8 $\pm$ 0.1 et -2.2 eV. Pour les facteurs de Debye-Waller, une valeur commune est

	R (Å)	σ (Å)	ΔE_0 (eV)
Cr-O	1.98	0.048	-2.2
Cr-Ca	3.34	0.063	-2.2
Cr-Si	3.34	0.063	-2.2
Cr-O	3.70	0.062	-2.2

Table B.1: Paramètres obtenus lors de l'ajustement FEFF du spectre EXAFS de l'ouvarovite naturelle.

	ouvarovite naturelle (EXAFS)	ouvarovite synthétique [5]	ouvarovite naturelle [88]
Cr-O	1.98	1.994	1.985
Cr-Ca	3.34	3.353	3.351
Cr-Si	3.34	3.353	3.351
Cr-O	3.68	3.689	3.686

Table B.2: Comparaison des distances obtenues par spectroscopie EXAFS pour l'ouvarovite naturelle avec les distances obtenues par affinement Rietveld pour une ouvarovite synthétique.

attribuée aux chemins (Ca, Si). La figure B.1 présente le résultat de cet ajustement sur la partie imaginaire de la transformée de Fourier du signal EXAFS ainsi que sur le $k^3\chi(k)$. L'ensemble des paramètres ajustés est résumé dans le tableau B.1. L'incertitude sur les distances Cr-O, Cr-Ca/Si et Cr-O vaut respectivement environ $\pm$ 0.01 Å, $\pm$ 0.03 Å et $\pm$ 0.05 Å.

Le tableau B.2 compare les distances expérimentales Cr-O, Cr-Ca/Si et Cr-O aux distances obtenues par affinement Rietveld pour une ouvarovite synthétique de composition $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$. Ces distances sont voisines, ce qui indique que la structure locale autour du Cr absorbeur dans l'échantillon naturel de composition $(Ca_{2.97}Fe_{0.02}Mn_{0.01})_{3.00}(Cr_{1.23}Al_{0.75}Ti_{0.03}V_{0.01})_{2.02}Si_{2.98}O_{12}$ est proche de celle du Cr dans le pôle pur. En dépit de l'incertitude sur les distances EXAFS, la distance Cr-O déterminée pour l'ouvarovite naturelle est légèrement plus faible par rapport à celle obtenue pour une ouvarovite synthétique. Néanmoins, elle est très voisine des valeurs obtenues pour des échantillons naturels de composition voisine [88, 134].

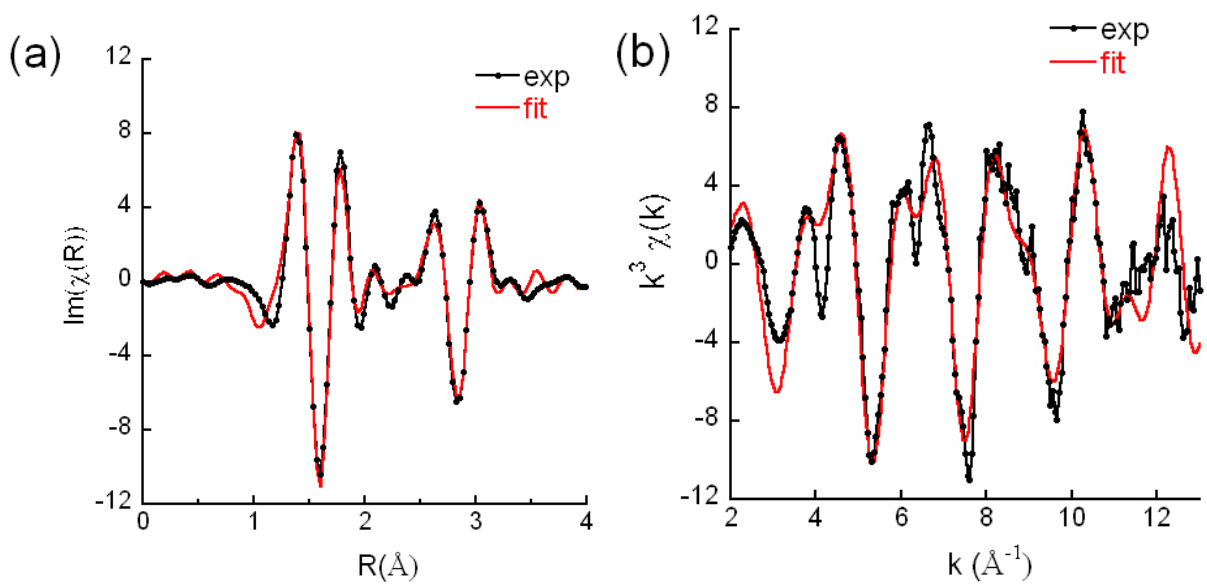

FIGURE B.1: (a) Partie imaginaire de la transformée de Fourier du signal EXAFS $k^3\chi(k)$ (trait pointillé) et fit (trait plein) réalisé pour le domaine R = 1.2 - 3.7 Å. (b) Signal expérimental (trait pointillé) et fit (trait plein) du signal EXAFS ($k^3\chi(k)$) dans le domaine k = 3.6 - 11.4 Å^{-1}

Bibliographie

[1] Initiation à l'absorption des rayons X - Ecole du CNRS (Montpellier).

[2] G. Amthauer. Kristallchemie und Farbe chromhaltiger Granate. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 126 :158–186, 1976.

[3] O. L. Anderson and J. E. Nafe. The bulk modulus-volume relationship for oxide compounds and related geophysical problems. *Journal of Geophysical Research*, 70, 1965.

[4] M. Andrut and M. Wildner. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites : Part I. Optical investigations and UV-VIS-IR absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 86 :1219–1230, 2001.

[5] M. Andrut and M. Wildner. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites : Part III. Application of the superposition model of crystal fields with a characterization of synthetic cubic uvarovite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29 :595–608, 2002.

[6] M. Andrut, M. Wildner, and C.Z. Rudowicz. Optical absorption spectroscopy in geosciences. Part II : Quantitative aspects of crystal fields. *Spectroscopic Methods in Mineralogy. Beran A, Libowitzky E (eds) EMU Notes in Mineralogy*, 6 :145–188, 2004.

[7] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44 :943–954, 1991.

[8] 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. *Physical Review B*, 58 :7565, 1998.

[9] M.-A. Arrio. *Dichroïsme circulaire magnétique d'aimants à base moléculaire par absorption des rayons X*. PhD thesis, Université Paris Sud, mai 1995.

[10] M.-A. Arrio, S. Rossano, Ch. Brouder, L. Galoisy, and G. Calas. Calculation of multipole transitions at the Fe K pre-edge through $p-d$ hybridization in the ligand field multiplet model. *Europhysics Letters.*, 51 :454–460, 2000.

[11] M. Atanasov, C. A. Daul, and C. Rauzy. *A DFT Based Ligand Field Theory*, pages 97–126. Springer, 2004.

[12] S. Baroni et al. $http://www.quantum-espresso.org$.

[13] J. F. Berar and G. Baldinozzi. XND code : from X-ray laboratory data to incommensurately modulated phases. Rietveld modelling of complex materials. *International Union of Crystallography-Commission for Powder Diffraction, Newsletter*, 20 :3–5, 1998.

[14] J. Blundy and B. Wood. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, 372 :452–454, 1994.

[15] D. Bravo and R. Bottcher. Electron-nuclear double-resonance investigations on Cr^{3+} ions in natural $MgAl_2O_4$ spinel. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4 :7295–7306, 1992.

[16] S. Brice-Profeta. *Etude de l'ordre chimique et magnétique d'oxydes spinelles de taille nanométrique par dichroïsme magnétique des rayons X.* PhD thesis, Université Paris 6, 2004.

[17] C. Brouder, A. Juhin, A. Bordage, and M.-A. Arrio. Site symmetry and crystal symmetry : a spherical tensor analysis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :455205, 2008.

[18] Ch. Brouder. Angular dependance of X-ray absorption spectra. *Journal of Physics. : Condensed Matter*, 2 :701–738, 1990.

[19] R. G. Burns. Intervalence transitions in mixed valence minerals of iron and titanium. *Annual Reviews in Earth and Planetary Sciences*, 9 :345–383, 1981.

[20] 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.

[21] P. H. Butler. *Point Group Symmetry, Applications, Methods and Tables.* Plenum, New York, 1981.

[22] D. Cabaret. XANES : approche monoélectronique. Aussois 2006 Ecole thématique du CNRS, 2001.

[23] D. Cabaret, Y. Joly, H. Renevier, and C. R. Natoli. Pre-edge structure analysis of Ti K edge polarized X-ray absorption spectra in TiO_2 by full potential XANES calculations. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 :258–260, 1999.

[24] T. Calligaro, S. Colinart, J. P. Poirot, and C. Sudres. Combined external-beam PIXE and μ-Raman characterisation of garnets used in Merovingian jewellery. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 189 :320–327, 2002.

[25] M. Cococcioni and S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Physical Review B*, 71 :35105, 2005.

[26] R. D. Cowan. *The theory of atomic structure and spectra.* University of California Press, Berkeley, 1981.

[27] F. M. F. de Groot. High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy. *Chemical Reviews*, 101 :1779–1808, 2001.

[28] F. M. F. de Groot and A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids.* Taylor and Francis CRC Press, 2008.

[29] A. Della Giusta, F. Princivalle, and S. Carbonin. Crystal chemistry of a suite of natural Cr-bearing spinels with $0.15 < Cr < 1.07$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 155 :319–330, 1986.

[30] W. Duan, G. Paiva, R. M. Wentzcovitch, and A. Fazzio. Optical transitions in ruby across the corundum to Rh_2O_3(II) phase transformation. *Physical Review Letters*, 81 :3267–3270, 1998.

[31] T. M. Dunn, D. S. McClure, and R.G. Pearson. *Some aspects of crystal field theory.* Harper & Row, 1965.

[32] K. Eigenmann and H. H. Günthard. Valence states, redox reactions and biparticle formation of Fe and Ti doped sapphire. *Chemical Physics Letters*, 13 :58–61, 1972.

[33] K. Eigenmann, K. Kurtz, and H. H. Gunthard. Solid state reactions and defects in doped verneuil sapphire. *Helvetica Physica Acta*, 45 :452–480, 1972.

[34] A. P. Eliseev, A. M. Yurkin, and E. G. Samoliova. Cr^{3+} energy levels in alexandrite. *Physica Status Solidi A. Applied Research*, 105 :169–173, 1988.

[35] F. Farges. Chromium speciation in oxide-type compounds. application to minerals, gems, aqueous solutions and silicate glasses. *submitted (Physics and Chemistry of Minerals)*, 2008.

[36] 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.

[37] L. W. Finger and R. M. Hazen. Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_3 to 50 kbars. *Journal of Applied Physics*, 51(10) :5362–5367, October 1980.

[38] C. L. Freeman, M. Y. Lavrentiev, N. L. Allan, J. A. Purton, and W. van Westrenen. Similarity in silicate chemistry : trace elements in garnet solid solutions. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 727 :199–204, 2005.

[39] B. A. Fursenko. Synthesis of new high pressure garnets : $Mn_3Cr_2Si_3O_{12}$ and $Fe_3Cr_2Si_3O_{12}$. *Bulletin de Minéralogie*, 104 :418–422, 1981.

[40] L. Galoisy. Local versus average structure around cations in minerals from spectroscopic and diffraction measurements. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23 :217–225, 1996.

[41] J. M. García-Lastra, J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, and M. Moreno. Optical properties of Cr^{3+} doped oxides : Different behavior of two centers in alexandrite. *Physical Review B*, 74 :115118, 2006.

[42] J. M. García-Lastra, J .A. Aramburu, M. T. Barriuso, and M. Moreno. $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} and emerald display a different colour but the local symmetry is the same : Microscopic origin. *accepted (Physical Review B), arXiv :0805.3186*, 2008.

[43] J. M. García-Lastra, M. T. Barriuso, J. A. Aramburu, and M. Moreno. Origin of the different color of ruby and emerald. *Physical Review B*, 72 :113104, 2005.

[44] E. Gaudry. *Structure locale autour des impuretés dans les gemmes, étudiée par spectrocopies et calculs ab initio.* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2004.

[45] E. Gaudry, D. Cabaret, C. Brouder, I. Letard, A. Rogalev, F. Wilhlem, N. Jaouen, and P. Sainctavit. Relaxations around the substitutional chromium site in emerald : X-ray absorption experiments and density functional calculations. *Physical Review B*, 76 :94110, 2007.

[46] E. Gaudry, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, Ch. Brouder, F. Mauri, J. Goulon, and A. Rogalev. Structural relaxation around Ti, Cr and Fe impurities in α-Al_2-O_3 probed with x-ray absoprtion near-edge structure combined with first-principles calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 :5467–5480, 2005.

[47] E. Gaudry, A. Kiratisin, Ph. Sainctavit, Ch. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon. Structural and electronic relaxations around substitutional Cr^{3+} and Fe^{3+} ions in corundum. *Physical Review B*, 67(9) :094108, 2003.

[48] E. Gaudry, Ph. Sainctavit, F. Juillot, F. Bondioli, Ph. Ohresser, and I. Letard. From the green color of eskolaite to the red color of ruby : an X-ray absorption spectroscopy study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32 :710–720, 2006.

[49] C. Gauthier, V.A. Sole, R. Signorato, J. Goulon, and E. Moguiline. The ESRF beamline ID26 : X-ray absorption on ultra dilute sample. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 :164–166, 1999.

[50] C. A. Geiger. Silicate garnet : A micro to macroscopic (re) view. *American Mineralogist*, 93 :360–372, 2008.

[51] C. A. Geiger and T. Armbruster. $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ spessartine and $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ grossular garnet : Structural dynamic and thermodynamic properties. *American Mineralogist*, 82 :740–747, 1997.

[52] C. A. Geiger, A. Stahl, and G. R. Rossman. Single-crystal IR-and UV/VIS-spectroscopic measurements on transition-metal-bearing pyrope : the incorporation of hydroxide in garnet. *European Journal of Mineralogy*, 12 :259–271, 2000.

[53] P. Glatzel and U. Bergmann. High resolution $1s$ core hole X-ray spectroscopy in $3d$ transition metal complexes. Electronic and structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 :65–95, 2005.

[54] P. Glatzel, U. Bergmann, F. M. F. de Groot, and S. P. Cramer. Influence of the core hole on Kβ emission following photoionization or orbital electron capture : A comparison using MnO and $^{55}Fe_2O_3$. *Physical Review B*, 64 :45109, 2001.

[55] C. Gougoussis, M. Calandra, A. Seitsonen, Ch. Brouder, A. Shukla, and F. Mauri. Measuring the intrinsic charge transfer gap using K-edge X-ray absorption spectroscopy. *submitted (Physical Review Letters), arXiv 0806.4706*, 2008.

[56] H. Grütter, D. Latti, and A. Menzies. Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry. *Journal of Petrology*, 47 :801–820, 2006.

[57] E. M. Gullikson. X-ray interactions with matter. $http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants$.

[58] D. Haskel. $http://www-aps.anl.gov/xfd/haskel/fluo$.

[59] R. M. Hazen and L. W. Finger. Bulk modulus-volume relationship for cation-anion polyhedra. *Journal of Geophysical Research*, 84 :6723–6728, 1979.

[60] R. M. Hazen and L. W. Finger. High-pressure crystal chemistry of andradite and pyrope ; revised procedures for high-pressure diffraction experiments. *American Mineralogist*, 74 :352–359, 1989.

[61] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4 :317–339, 1979.

[62] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136 :B864–B871, 1964.

[63] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. Nonlocal-density-functional approximation for exchange and correlation in semiconductors. *Physical Review B*, 30 :5777–5790, 1984.

[64] K. Ikeda, Y. Nakamura, K. Masumoto, and H. Shima. Optical spectra of synthetic spinels in the system $MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$. *Journal of the American Ceramic Society*, 80 :2672–2676, 1997.

[65] T. Irifune, E. Ohtani, and M. Kumazawa. Stability field of knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 27 :263–272, 1982.

[66] Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, and C. R. Natoli. Electron population analysis by full potential X-ray absorption simulations. *Physical Review Letters*, 82 :2398, 1999.

[67] A. Juhin, Ch. Brouder, M.-A. Arrio, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, E. Balan, A. Bordage, G. Calas, S. G. Eeckhout, and P. Glatzel. X-ray Linear Dichroism in cubic compounds : the case of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$. *Physical Review B*, 78 :195103, 2008.

[68] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galoisy, and J. L. Hazemann. Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$. *Physical Review B*, 76(5) :054105, 2007.

[69] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galoisy, and J. L. Hazemann. Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in pyrope garnet. *American Mineralogist*, 93 :800–805, 2008.

[70] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Letters*, 48 :1425–1428, 1982.

[71] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, 140 :1133–1138, 1965.

[72] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic K and L levels, K_α X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8 :329–338, 1979.

[73] H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, and N. Marzari. Density Functional Theory in transition-metal chemistry : A self-consistent Hubbard U approach. *Physical Review Letters*, 97 :103001, 2006.

[74] K. Langer, A. N. Platonov, and S. S. Matsyuk. Local mean chromium-oxygen distances in Cr^{3+}-centered octahedra of natural grossular-uvarovite garnet solid solutions from electronic absorption spectra. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219 :272–277, 2004.

[75] A. B. P. Lever and J. Lascombe. *Inorganic Electronic Spectroscopy.* Elsevier, 1984.

[76] D. Levy, G. Artioli, A. Gualtieri, S. Quartieri, and M. Valle. Chromium crystal chemistry mullite-spinel refractory ceramics. *Materials Research Bulletin*, 34 :711–720, 1999.

[77] S. Lucchesi and A. Della Giusta. Crystal chemistry of a highly disordered Mg-Al natural spinel. *Mineralogy and Petrology*, 59 :91–99, 1997.

[78] R. M. Macfarlane. Analysis of the spectrum of d^3 ions in trigonal crystal fields. *Journal of Chemical Physics*, 39 :3118, 1963.

[79] J. M. Malézieux and B. Piriou. Relation entre la composition chimique et le comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et de chromites naturelles en microspectrométrie Raman. *Bulletin de minéralogie*, 111 :649–669, 1988.

[80] A. S. Marfunin. *Physics of minerals and inorganic materials : an introduction.* Springer Verlag, 1979.

[81] J. L. Martins and A. Zunger. Bond lengths around isovalent impurities and in semiconductor solid solutions. *Physical Review B*, 30 :6217–6220, 1984.

[82] V. Milman, E. V. Akhmatskaya, R. H. Nobes, B. Winkler, C. J. Pickard, and J. A. White. Systematic ab initio study of the compressibility of silicate garnets. *Acta Crystallographica B*, 57 :163–177, 2001.

[83] A. R. Moon and M. R. Phillips. Defect clustering and color in Fe, Ti : α-Al_2O_3. *Journal of the American Ceramic Society*, 77 :356–367, 1994.

[84] G. Morin. *Cristallochimie du fer dans les bauxites. Application à l'étude du gisement de Bidi-Koum (Guinée).* PhD thesis, Université Paris Diderot, 1993.

[85] K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Color.* Wiley Interscience, 1983.

[86] C. R. Natoli. Distance dependence of continuum and bound state of excitonic resonances in X-ray absorption near-edge structures (XANES). In *EXAFS and Near Edge Structure III. Springer Proc. Physics 2*, pages 38–42, 1984.

[87] M. Newville. IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8 :322–324, 2001.

[88] G. A. Novak and G. V. Gibbs. The crystal chemistry of the silicate garnets. *American Mineralogist*, 56 :791–825, 1971.

[89] R. Oberti, S. Quartieri, M. C. Dalconi, F. Boscherini, G. Iezzi, M. Boiocchi, and S. G. Eeckhout. Site preference and local geometry of Sc in garnets : Part I. Multifarious mechanisms in the pyrope-grossular join. *American Mineralogist*, 91 :1230–1239, 2006.

[90] K. Ogasawara, T. Ishii, I. Tanaka, and H. Adachi. Calculation of multiplet structures of Cr^{3+} and V^{3+} in α-Al_2O_3 based on a hybrid method of density-functional theory and the configuration interaction. *Physical Review B*, 61 :143–161, 2000.

[91] L. E. Orgel. Ion compression and the colour of ruby. *Nature*, 179 :1348, 1957.

[92] G. Ottonello, M. Bokreta, and P. F. Sciuto. Parameterization of energy and interactions in garnets ; end-member properties. *American Mineralogist*, 81 :429–447, 1996.

[93] A. Pavese, G. Artioli, and M. Prencipe. X-ray single-crystal diffraction study of pyrope in the temperature range 30-973 K. *American Mineralogist*, 80 :457–464, 1995.

[94] W. B. Pearson. *Structure Reports*, volume 27. International Union of Crystallography, 1962.

[95] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865–3868, 1996.

[96] B. Pfrommer, D. Raczkowski, A. Canning, with contributions from F. Mauri M. Cote Y. Yoon Ch. Pickard Louie, S. G. (Lawrence Berkeley National Laboratory, and P. Haynes.). *www.nersc.gov/projects/paratec*.

[97] W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge. Reformulation of the LDA+U method for a local-orbital basis. *Physical Review B*, 58 :1201–1209, 1998.

[98] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J. J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujvan, G. Perroux, et al. FAME : a new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta*, 115 :970–973, 2005.

[99] S. Quartieri, R. Oberti, M. Boiocchi, M. C. Dalconi, F. Boscherini, O. Safonova, and A. B. Woodland. Site preference and local geometry of Sc in garnets : Part II. the crystal-chemistry of octahedral Sc in the andradite-$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ join. *American Mineralogist*, 91 :1240–1248, 2006.

[100] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41 :1227–1230, 1990.

[101] B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005.

[102] S. A. T. Redfern, R. J. Harrison, H. S. C. O'Neill, and D. R. R. Wood. Thermodynamics and kinetics of cation ordering in $MgAl_2O_4$ spinel up to 1600 degrees C from in situ neutron diffraction. *American Mineralogist*, 84 :299–310, 1999.

[103] D. Reinen. Ligand-field spectroscopy and chemical bonding in Cr^{3+}-containing oxidic solids. *Structure and bonding*, 6 :30–51, 1969.

[104] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 :65–71, 1969.

[105] A. E. Ringwood. Synthesis of pyrope-knorringite solid solution series. *Earth and Planetary Science Letters*, 36 :443–448, 1977.

[106] C. G. Ryan, W. L. Griffin, and N. J. Pearson. Garnet geotherms : Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. *Journal of Geophysical Research*, 101 :5611–5626, 1996.

[107] H. Shaked, J.M. Hastings, and L. M. Corliss. Magnetic structure of magnesium chromite. *Physical Review B*, 1 :3116–3124, 1970.

[108] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 32 :751–767, 1976.

[109] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, 25 :925–946, 1969.

[110] P. H. L. Sit, M. Cococcioni, and N. Marzari. Realistic quantitative descriptions of electron transfer reactions : Diabatic free-energy surfaces from first-principles molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 97 :28303, 2006.

[111] G. Smith. Low-temperature optical studies of metal-metal charge-transfer transitions in various minerals. *Canadian Mineralogist*, 15 :500, 1977.

[112] R. L. Snyder. *Quantitative analysis. Modern Powder Diffraction* , volume 20 of *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 1989.

[113] T. Stachel and J.W. Harris. Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana)-a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127 :336–352, 1997.

[114] S. Sugano and M. Peter. Effect of configuration mixing and covalency on the energy spectrum of ruby. *Physical Review*, 122 :381, 1961.

[115] 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 α-quartz. *Physical Review B*, 66 :195107, 2002.

[116] Y. Tanabe and S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9 :753–779, 1954.

[117] Y. Tanabe and S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9 :753–766, 1954.

[118] M. N. Taran. Optical spectra of Cr^{3+}-bearing minerals at pressure up to 8 GPa. *Mineralogical Journal*, 15 :18–26, 1993.

[119] M. N. Taran, K. Langer, I. Abs-Wurmbach, D. J. Frost, and AN Platonov. Local relaxation around $^{[6]}Cr^{3+}$ in synthetic pyrope–knorringite garnets, $^{[8]}Mg_3{}^{[6]}(Al_{1-x}Cr_x)_2^{3+[4]}Si_3O_{12}$, from electronic absorption spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31 :650–657, 2004.

[120] M. N. Taran, K. Langer, and C. A. Geiger. Single-crystal electronic absorption spectroscopy of synthetic chromium-, cobalt-, and vanadium- bearing pyropes at different temperatures and pressures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29 :362–368, 2002.

[121] M. N. Taran, K. Langer, A.N. Platonov, and V. V. Indutny. Optical absorption investigation of Cr^{3+} ion-bearing minerals in the temperature range 77-797 K. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21 :360–372, 1994.

[122] M.N. Taran, K. Langer, and M. Koch-Müller. Pressure dependence of color of natural uvarovite : the barochromic effect. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35(3) :175–177, 2008.

[123] B. K. Teo. *EXAFS : Basic principles and data analysis.* Springer-Verlag Berlin., 1986.

[124] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler. Band theory of insulating transition-metal monoxides : Band-structure calculations. *Physical Review B*, 30 :4734–4747, 1984.

[125] 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. *Physical Review B*, 32 :5107–5118, 1985.

[126] V. Trinité. *Etude théorique des phases du titane.* PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006.

[127] L. Ungaretti, M. Leona, M. Merli, and R. Oberti. Non-ideal solid-solution in garnet ; crystal-structure evidence and modelling. *European Journal of Mineralogy*, 7 :1299–1312, 1995.

[128] V. S. Urusov. A geometric model of deviations from Vegard's rule. *Journal of Solid State Chemistry*, 98 :223–236, 1992.

[129] W. van Westrenen, N. L. Allan, J. D. Blundy, M. Y. Lavrentiev, B. R Lucas, and J. A. Purton. Trace element incorporation into pyrope-grossular solid solutions : an atomistic simulation study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30 :217–229, 2003.

[130] W. van Westrenen, N. L. Allan, J. D. Blundy, J. A. Purton, and B. J. Wood. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets-comparison with experimental garnet-melt partitioning data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 :1629–1639, 2000.

[131] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41 :7892–7895, 1990.

[132] T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hogson, and E. I. Solomon. A multiplet analysis of Fe K edges $1s \rightarrow 3d$ pre-edge features of iron complexes. *Jouranl of the American Chemical Society*, 119 :6297–6314, 1997.

[133] W. B. White and R. K. Moore. Interpretation of the spin-allowed bands of Fe^{2+} in silicate garnets. *American Mineralogist*, 57 :1692–1710, 1972.

[134] M. Wildner and M. Andrut. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites : Part II. Single crystal X-ray structure. *American Mineralogist*, 86 :1231–1251, 2001.

[135] M. Winterer. XAFS : A data analysis program for materials science. *Journal de physique IV*, 7 :243–247, 1997.

[136] J. C. Woicik, E. L. Shirley, C. S. Hellberg, K. E. Andersen, S. Sambasivan, D. A. Fischer, B. D. Chapman, E. A. Stern, P. Ryan, D. L. Ederer, et al. Ferroelectric distortion in $SrTiO_3$ thin films on Si (001) by x-ray absorption fine structure spectroscopy : Experiment and first-principles calculations. *Physical Review B*, 75 :140103, 2007.

[137] B. J. Wood and J. D. Blundy. Trace element partitioning under crustal and uppermost mantle conditions : The influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Treatise on Geochemistry*, 2 :395–424, 2003.

[138] D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfarlane, P. Kisliuk, and D. M. Larkin. Optical spectrum of Cr $^{3+}$ ions in spinels. *Journal of Chemical Physics*, 48 :5255–5263, 1968.

[139] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, volume 2. Wiley, New York, 2^{nd} edition, 1964.

[140] T. Yamamoto, T. Mizoguchi, and I. Tanaka. Core-hole effect on dipolar and quadrupolar transitions of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ at Ti K edge. *Physical Review B*, 71 :245113, 2005.

[141] T. Yamanaka and Y. Takeuchi. Order-disorder transition in $MgAl_2O_4$ spinel at high temperatures up to 1700 °C. *Zeitschrift für Kristallographie*, 165 :65–78, 1983.