HAL
open science

Etude expérimentale et théorique des fluctuations thermiques quantiques des noyaux par spectroscopies d'absorption X et RMN

Ruidy Nemausat

To cite this version:

Ruidy Nemausat. Etude expérimentale et théorique des fluctuations thermiques quantiques des noyaux par spectroscopies d'absorption X et RMN. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066158 . tel-01401992

HAL Id: tel-01401992

https://theses.hal.science/tel-01401992

Submitted on 24 Nov 2016

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

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

Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

réalisée conjointement aux

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Étude expérimentale et théorique des fluctuations thermiques quantiques des noyaux par spectroscopies d'absorption X et RMN

par

Ruidy Nemausat

sous la direction de Delphine Cabaret et Christel Gervais

Présentée publiquement le *5 février 2016*, devant le jury composée de :

M.	Sylvain Cristol	Professeur, Univ. Lille 1	rapporteur
M.	Olivier Peyrusse	Professeur, Univ. Aix-Marseille	rapporteur
M.	Florent Boucher	Directeur de recherche, IMN	examinateur
M.	Pierre Florian	Ingénieur de recherche, CEMHTI	examinateur
M.	Keith Gilmore	Chargé de recherche, ESRF	examinateur
M.	Massimiliano Marangolo	Professeur, UPMC	examinateur
Mme	Delphine Cabaret	Professeur, UPMC	directrice de thèse
Mme	Christel Gervais	Professeur, UPMC	directrice de thèse

Table des matières

Résumé **1**

1 Introduction générale **3**

1.1 Étude des matériaux par les spectroscopies d'absorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire 4

1.1.1 Principe de la spectroscopie XANES 5

1.1.2 Principe de la spectroscopie RMN 8

1.1.3 Apport de la modélisation à l'interprétation des données expérimentales 12

1.2 Influence de la température et des vibrations en RMN et en XANES . 14

1.3 État de l'art de la modélisation des vibrations dans les spectroscopies XANES et RMN 16

2 Mesures en température de spectres XANES et RMN **19**

2.1 Matériaux étudiés 20

2.1.1 Choix des composés 20

2.1.2 Les échantillons 21

2.2 Références extraites de la littérature 21

2.3 Acquisitions expérimentales XANES en température 23

2.3.1 Protocole expérimental 23

2.3.2 Spectres expérimentaux 28

2.4 Acquisitions expérimentales RMN en température 34

2.4.1 Protocole expérimental 34

2.4.2 Étude préliminaire à 300 K 35

2.4.3 Expériences RMN ^{27}Al statique en température 39

2.5 Conclusion 39

3 Modélisation des vibrations en XANES et RMN 41

3.1 Problème à N-corps dans les solides 43

3.2 Approximation de Born-Oppenheimer 44

3.3 Structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité 46

3.3.1 Double théorème de Hohenberg-Kohn (1964) 48

3.3.2 Équations de Kohn-Sham (1965) 49

3.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation 50

3.4 Dynamique des noyaux atomiques par la méthode de la réponse linéaire 51

3.4.1 Approximation harmonique 52

3.4.2 Réponse linéaire et théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité 54

3.5 Génération des configurations nucléaires stochastiques quasiharmoniques 56

3.5.1 Approximation quasiharmonique 56

3.5.2 Densité de probabilité quasiharmonique 57

3.5.3 Implémentation 59

3.6 Prise en compte des vibrations dans la section efficace d'absorption X 64

3.6.1 Section efficace XANES au premier ordre en G_0 67

3.6.2 Section efficace XANES au second ordre en G_0 68

3.6.3 Modélisation du XANES dans une approche pseudopotentielle 71

3.6.4 Protocole de calcul 73

3.7 Modélisation de la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire dans les solides 74

3.7.1 Écrantage magnétique 76

3.7.2 Gradient de champ électrique 78

3.7.3 Prise en compte des vibrations 80

3.7.4 Protocole de calcul 80

4 Validation du modèle théorique 81

4.1 Système modèle : oxyde de magnésium MgO 82

4.1.1 Choix de MgO 82

4.1.2 Mise en œuvre 83

4.1.3 Résultats RMN 86

4.1.4 Résultats XANES 89

4.2 Étude comparative : cas du corindon 96

4.2.1 Méthodes de calcul 96

4.2.2 Comparaison entre les approches théoriques 98

4.3 Conclusion 100

5 Applications aux oxydes d'éléments légers : Influence de la coordinence 101

5.1 Détails des calculs 102

5.2 Résultats 104

5.2.1 XANES 104

5.2.2 RMN 108

5.3 Conclusion 113

6 Conclusion générale 115

6.1 Bilan 116

6.2 Perspectives 117

A Calcul du XANES par la méthode des pseudopotentiels 119

A.1 Formalisme projector-augmented wave 120

A.2 Méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly : algorithme de Lanczos 122

A.3 Liste des pseudopotentiels 123

B Correction de l'auto-absorption des spectres XANES 125

B.1 Principe de l'auto-absorption 126

B.2 Formules de correction 127

B.2.1 Mise en œuvre 128

B.3 Influence des paramètres sur la correction 129

B.3.1 Calcul du couple $\{\beta, \gamma\}$ et choix de ω_0 129

B.3.2 Impact du rapport $\sin\theta_i / \sin\theta_f$ 131

B.3.3 Cas particuliers 132

B.4 Conclusion 132

C Liste de publications 135

Bibliographie 153

Résumé

Theory is when you know everything but nothing works. Practice is when everythings works but no one knows why. Here, theory and practice are combined : nothing works and no one knows why !

Albert Einstein

Le but de cette thèse est de décrire l'impact des fluctuations thermiques quantiques sur les spectres XANES et RMN du solide, à l'aide d'une étude conjointe expérimentale et théorique. Ce projet comporte deux volets. D'une part, il s'agit d'acquérir des données expérimentales de très bonne qualité, afin d'observer et comprendre l'influence des vibrations quantiques dans les oxydes d'éléments légers. D'autre part, un modèle théorique est mis en place afin de reproduire les effets observés expérimentalement et décrire leur origine d'un point de vue fondamental. L'approche théorique développée est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [1–3]. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [4] et de l'approximation quasi-harmonique [5, 6], les fluctuations thermiques de nature quantiques sont modélisées en générant des configurations atomiques obéissant à la statistique quantique à température finie. Les spectres XANES et paramètres RMN sont, par la suite, calculés dans ces configurations et les résultats moyens sont comparés aux données spectroscopiques à température finie.

Après une introduction générale du sujet et des concepts fondamentaux des deux spectroscopies, ce manuscrit présente les acquisitions expérimentales en XANES et RMN dans le chapitre 2. Dans le chapitre 3, le modèle théorique est explicité puis validé par l'étude de MgO et α-Al_2O_3, dans le chapitre 4. Par la suite, l'étude est étendue à divers oxydes d'éléments légers dans le chapitre 5. Finalement, la conclusion du manuscrit et les perspectives sont développées au chapitre 6.

Chapitre 1

Introduction générale

Research is what I'm doing when I dont know what I'm doing

Wernher von Braun

Résumé Dans ce chapitre, les principes des spectroscopies d'absorption des rayons X au voisinage du seuil (XANES) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont présentées. Leurs similitudes et différences, en termes d'informations structurales et de types de matériaux pouvant être sondés, sont mises en évidences. Les méthodes de modélisation standard de ces deux techniques, c'est-à-dire sans prendre en compte les vibrations, sont ensuite exposées. Après une synthèse de l'influence des vibrations sur les spectres XANES et RMN, nous faisons l'état de l'art des tentatives de prise en compte des vibrations quantiques pour la modélisation de ces deux spectroscopies.

Sommaire

1.1 Étude des matériaux par les spectroscopies d'absorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire **4**

1.1.1 Principe de la spectroscopie XANES 5

1.1.2 Principe de la spectroscopie RMN 8

1.1.3 Apport de la modélisation à l'interprétation des données expérimentales 12

1.2 Influence de la température et des vibrations en RMN et en XANES 14

1.3 État de l'art de la modélisation des vibrations dans les spectroscopies XANES et RMN 16

1.1 Étude des matériaux par les spectroscopies d'absorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire

En physique et chimie de la matière condensée, les matériaux sont couramment étudiés à l'aide des spectroscopies d'absorption des rayons X au voisinage du seuil (XANES : *X-ray Absorption Near-Edge Structure* ou NEXAFS : *Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*) [7, 8] et par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN) [9]. Ces techniques sont des sondes locales, chimiquement sélectives, qui nous renseignent sur l'environnement électronique et la structure locale autour d'un élément donné. Ainsi, dans un rayon de plusieurs Å, nous avons accès à des informations comme la coordinence, la symétrie locale, le degré d'oxydation, les distances interatomiques et la nature chimique des éléments voisins.

Le XANES et la RMN permettent d'analyser une large variété d'échantillons. Henderson *et al.* [10] ont récemment dédié un article de revue à la caractérisation des cristaux organiques et des minéraux par XANES. Les solides cristallins peuvent également être étudiés par RMN et cela fait quelques années qu'on emploie le terme de cristallographie RMN pour désigner la méthodologie consistant à remonter à la structure des solides (in)organiques, à partir de mesures RMN combinées à la diffraction de rayons X [11]. La sensibilité de ces deux spectroscopies nous autorise à sonder les matériaux microporeux [12, 13] et à déterminer l'environnement des éléments minoritaires (impuretés) dans les systèmes dilués [14, 15]. Par ailleurs, l'application des deux techniques aux matériaux sans ordre à longue portée, tels que les verres et amorphes est détaillée dans les revues de Calas *et al.* [16] pour le XANES, et de Stebbins [17] pour la RMN. Un autre point fort de ces deux spectroscopies est la possibilité d'effectuer des mesures *in situ* dans différentes conditions de température et de pression [18]. On peut suivre les transitions de phase, ou les transformations dans les verres au voisinage de la température de transition vitreuse [18, 19]. Il est envisageable d'observer la structure des réactifs et la cinétique des composés intermédiaires des réactions de catalyse [20–22]. La RMN du solide permet d'étudier les réactions chimiques dans les batteries en cours de fonctionnement [23] et d'autre part, les progrès récents permettent des mesures XANES résolues en temps [24, 25], qu'il s'agisse d'observer l'évolution des interfaces des batteries à base de tungstène [26], ou l'adsorption du CO_2 dans des organo-métalliques [27]. Finalement, la polyvalence du XANES et de la RMN en font des sondes de choix des hybrides organique-inorganique et biomatériaux [28–30].

Les spectres RMN sont généralement plus simples à interpréter que les spectres XANES car ils présentent des déplacements chimiques distincts caractéristiques d'un environnement donné. La RMN est également plus sensible aux très petites variations structurales et s'en sort beaucoup mieux lorsqu'il s'agit d'observer les éléments légers tels que l'hydrogène. De son coté, le XANES donne des informations sur la structure électronique, et le dichroïsme magnétique circulaire peut également être sondé via des mesures sous champ magnétique externe [31, 32]. En revanche, la RMN ne peut sonder que les noyaux de spin nucléaire $I \geq 1/2$. Dans le cas particulier du XANES, on peut tout à fait sonder les éléments lourds, les métaux de transition et autres matériaux magnétiques. En outre, l'analyse de la structure de préseuil observable au seuil K des métaux de transitions permet d'extraire des données sur leur structures électronique et degrés d'oxydation [33, 34]. La RMN est moins performante avec ces éléments car ils présentent des spectres très larges, à cause d'un faible Υ, et donc une faible sensibilité [35]. Ainsi, il semble que l'utilisation combinée de ces deux techniques puisse permettre une étude complète des propriétés électroniques et structurales des matériaux. Par exemple, le couplage des deux spectroscopies a permis de déterminer l'environnement de Al dans les verres de tectosilicates et péralumineux [36], ainsi que la structure et les transformations chimiques de composés carbonés et soufrés existant dans les sols des zones humides [37]. Plus récemment, une étude combinant XANES et RMN a permis de révéler la structure locale des sites Al dans des zéolithes [38].

1.1.1 Principe de la spectroscopie XANES

L'absorption des rayons X (XAS) consiste à mesurer l'absorption d'un photon X par un échantillon, en fonction de son énergie $E = \hbar\omega$. Le coefficient d'absorption $\mu(E)$, d'un matériau d'épaisseur z, est donné par la loi de Beer-Lambert-Bouguer, selon

$$I_f/I_0 = \exp\left[\mu(E)z\right], \tag{1.1}$$

où I_f et I_0 sont les intensités des faisceaux de rayons X mesurés, respectivement, en entrée et en sortie de l'échantillon. Le XAS est basé sur l'effet photoélectrique [Fig. 1.1(a)]. Au seuil K, lorsqu'un photon X, d'énergie E, est assez énergétique pour exciter un électron $1s$, d'énergie E_0, vers les états vides, il est absorbé et un trou de cœur est créé sur l'orbitale atomique. [1] L'électron excité est appelé photoélectron et

1. Un électron d'une couche supérieure peut venir combler ce trou de cœur. Au cours de ce processus, un photon de fluorescence est émis. Ce phénomène permet de réaliser des mesures XAS en détection de fluorescence.

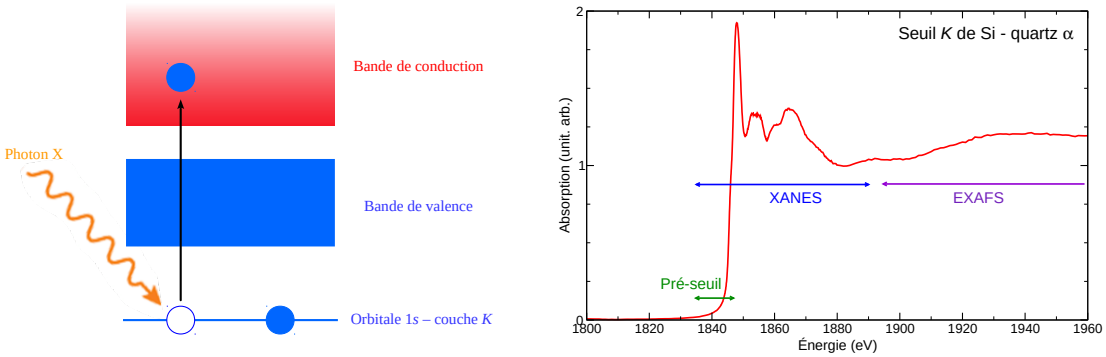

Figure 1.1 – (a) Principe de l'effet photo-électrique, sur lequel repose l'absorption des rayons X. Le photon X incident d'énergie correspondante est absorbé par un électron de cœur, ici un électron $1s$ de la couche K. Ce dernier est excité vers les états vides de la bande de conduction et laisse un trou de cœur sur la couche K. (b) Spectre d'absorption X mesuré au seuil K de Si dans le quartz α. Les régions spécifiques du XANES et le début de l'EXAFS sont mises en évidence.

ce dernier récupère l'énergie en excès sous forme d'énergie cinétique $E_K = E - E_0$. Ainsi, quand $E < E_0$, le photon X n'est pas absorbé. Lorsque $E \approx E_0$, on observe une augmentation brutale du coefficient d'absorption. Dès que $E > E_0$, à mesure que l'énergie du photon X augmente, le photoélectron a accès à des états vides d'énergie de plus en plus élevée. Un spectre XAS est traditionnellement divisé en deux régions : le XANES et l'EXAFS (*Extented X-ray Absorption Fine Structure*) [Fig. 1.1(b)]. Le spectre XANES correspond à la région située jusqu'à environ 50 eV au-delà du seuil. Dans cette gamme énergétique, le photoélectron est émis avec une faible énergie cinétique, par conséquent son libre parcours moyen peut attendre environ 10 Å [39]. Le XANES est issu de la diffusion multiple du photoélectron par les états vides électroniques et peut, dans certains cas être interprété comme la densité d'états vides partielle projetée sur l'atome absorbeur. À partir de 50 eV au-delà du seuil, on entre dans le domaine de l'EXAFS [40]. Dans cette gamme d'énergie, l'énergie cinétique du photoélectron est plus grande. Les oscillations EXAFS résultent majoritairement de la rétro-diffusion (diffusion simple) du photoélectron et renseignent donc plus quantitativement sur la structure locale que le XANES : distances interatomiques et nombre de premiers et seconds voisins [8]. À chaque diffusion, la fonction d'onde du photoélectron subit un déphasage et la superposition des fonctions d'ondes diffusées induit des interférences constructives et destructives. Puisque les diffusions sont plus nombreuses dans le XANES que dans l'EXAFS, l'interprétation de spectres XANES est souvent plus complexe que l'analyse de l'EXAFS.

Du point de vue fondamental, l'absorption des rayons X repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique, de champ scalaire $\Phi(\mathbf{r},t)$ et de potentiel vecteur

$\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$, et un électron, de masse m, de charge q, de rapport gyromagnétique Υ et de spin s, dans le potentiel externe $V(\mathbf{r})$. L'hamiltonien H d'un électron évoluant dans $V(\mathbf{r})$ et plongé dans un champ électromagnétique s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m}\left[-i\hbar\nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\right]^2 + V(\mathbf{r}) + q\Phi(\mathbf{r},t) - \frac{\Upsilon q}{2m} s\cdot\nabla\times\mathbf{A}(\mathbf{r},t), \tag{1.2}$$

où $\hbar$ est la constante réduite de Planck. À partir de ce cadre théorique, on peut calculer la section efficace d'absorption X. Le calcul complet ayant été détaillé précisément dans l'article de Brouder [41], je vais simplement en rappeler les approximations. Tout d'abord, pour un système de N_e électrons, dont on néglige les spins, le potentiel externe V est créé par un ensemble de N noyaux. On applique ensuite la jauge de Coulomb au champ électromagnétique ($\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$ et $\Phi(\mathbf{r},t) = 0$), ce faisant, il s'agit d'une approche semi-classique. D'ailleurs, le rayonnement incident est traité comme une onde plane, de vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Par la suite, les termes en $\mathbf{A}^2$ sont négligés et on applique la règle d'or de Fermi dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre. Ainsi, on obtient la section efficace d'absorption des rayons X, qui s'écrit pour chaque énergie $\hbar\omega$ du rayonnement,

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_f \left|\langle\psi_f|\,\tau\,|\psi_g\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_g - \hbar\omega), \tag{1.3}$$

où α_0 est la constante de structure fine et τ l'opérateur de transition électronique. Cette formule est une somme sur tous les états finaux accessibles, indexés f, d'éléments de matrice au carré représentant la transition entre l'état fondamental $|\psi_g\rangle$, d'énergie E_g, vers les états vides $|\psi_f\rangle$, d'énergies E_f, via l'opérateur de transition électronique τ. Le δ de Dirac sert, quant à lui, à assurer la conservation de l'énergie via le processus de transition. L'opérateur de transition électronique, pour un système de N_e électrons, peut s'écrire en développant l'expression de l'onde plane incidente au premier ordre en $\mathbf{k}$, comme

$$\tau = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}_i + \frac{\mathrm{i}}{2}(\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}_i)(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i), \tag{1.4}$$

où $\hat{\mathbf{e}}$ est la polarisation du photon incident. La forme de l'opérateur de transition électronique précise que l'état électronique vers lequel transite le photoélectron doit avoir le bon moment angulaire ℓ en plus de la bonne énergie. En effet, le premier terme caractérise les transitions dipolaires électriques $\Delta\ell = \pm 1$ et autorise les transitions $1s(\ell = 0) \to p(\ell = 1)$, au seuil K. Le second terme correspond aux transitions quadripolaires électriques $\Delta\ell = \pm 2$ et permet au seuil K des transitions

$1s(\ell = 0) \rightarrow d(\ell = 2)$. Dans le cas des seuils K, l'Éq. (1.3) est écrite dans une version monoélectronique et quand on considère les éléments légers (Mg, Al et Si) comme c'est le cas dans cette thèse, on peut se limiter au transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow p$.

1.1.2 Principe de la spectroscopie RMN

D'un point de vue fondamental, un noyau atomique est composé de nucléons qui possèdent chacun un spin nucléaire dont la résultante macroscopique est le spin nucléaire $\mathbf{I}$. Comme le spin électronique, la composante I_z du spin nucléaire peut prendre $2I+1$ valeurs dans l'ensemble $\{I, I-1, \ldots, -I\}$. En l'absence de perturbation externe, les niveaux énergétiques du noyau sont $2I+1$ fois dégénérés, mais sous l'effet d'un champ magnétique statique externe $\mathbf{B}_0$, la dégénérescence du spin nucléaire est levée et on observe la précession du moment magnétique. Il s'agit de l'effet Zeeman [42]. Cette interaction est décrite par l'hamiltonien de Zeeman

$$H_Z = -\hbar \Upsilon \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0. \tag{1.5}$$

En ne considérant que cet hamiltonien, les états sont séparés par une énergie constante $\Delta E = h\nu_0$, où la fréquence de précession ν_0 est dénommée fréquence de Larmor. Cette dernière est reliée aux propriétés du noyau et au champ magnétique par

$$\nu_0 = -\frac{\Upsilon}{2\pi} B_0, \tag{1.6}$$

où Υ est le rapport gyromagnétique, lequel est spécifique à chaque noyau. [2] La RMN est une technique d'analyse chimiquement sélective qui sonde les interactions entre le noyau et son environnement : l'écrantage magnétique $\hat{\sigma}$, le gradient de champ électrique $\hat{V}$, le couplage dipolaire D et le couplage scalaire indirect, appelé communément couplage J, dont les hamiltoniens sont des perturbation de l'hamiltonien de Zeeman. Dans ce manuscrit nous traiterons uniquement des interactions locales que sont l'écrantage magnétique et le gradient de champ électrique. Ces deux quantités sont représentées mathématiquement par des tenseurs de rang 2.

L'écrantage magnétique correspond à la réponse du nuage électronique suite à l'application d'un champ magnétique externe. Afin de contrebalancer le champ externe, les électrons au voisinage du noyau créent un champ magnétique induit $\mathbf{B}_{\text{ind}}$.

2. Le rapport gyromagnétique est caractéristique de chaque isotope. Par exemple, la spectroscopie RMN discrimine les noyaux ^{13}C et ^{14}C.

On définit alors le tenseur d'écrantage magnétique $\hat{\sigma}$ selon

$$\mathbf{B}_{\text{ind}} = \hat{\sigma}\mathbf{B}_0. \tag{1.7}$$

Il s'agit effectivement d'un tenseur car, dans la pratique, $\mathbf{B}_{\text{ind}}$ et $\mathbf{B}_0$ ne sont pas colinéaires. Ainsi, le noyau n'est plus sous l'influence de $\mathbf{B}_0$ mais du champ effectif $\mathbf{B}_{\text{eff}}$

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = (\mathbf{1} - \hat{\sigma})\,\mathbf{B}_0 \tag{1.8}$$

et la fréquence de résonance devient

$$\nu = -\frac{\Upsilon}{2\pi}(1-\sigma)B_0. \tag{1.9}$$

Le tenseur $\hat{\sigma}$ nous renseigne sur la physico-chimie du matériau via les variations des fréquences de résonances qui sont sensibles à l'environnement local du noyau. Dans la pratique, on s'intéresse principalement à la partie isotrope du tenseur d'écrantage magnétique σ_{iso}, définie à partir des valeurs propres de $\hat{\sigma}$ $(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz})$, comme

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{\text{tr}(\hat{\sigma})}{3} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}. \tag{1.10}$$

Il est usuel de déterminer le déplacement chimique δ_{iso} qui est relié à σ_{iso}, de sorte que

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}}{1 - \sigma_{\text{ref}}}, \tag{1.11}$$

où σ_{ref} est l'écrantage magnétique d'un composé de référence. Pour la plupart des éléments $|\sigma_{\text{ref}}| \ll 1$, si bien que généralement

$$\delta_{\text{iso}} \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}. \tag{1.12}$$

Dans la convention de Haeberlen [43], les valeurs propres de δ sont ordonnées telles que $|\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}| > |\delta_{xx} - \delta_{\text{iso}}| > |\delta_{yy} - \delta_{\text{iso}}|$. On définit alors l'anisotropie de déplacement chimique (*chemical shift anisotropy* : CSA) par

$$\delta_{\text{CSA}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}} \tag{1.13}$$

et le paramètre d'asymétrie η_{CSA}

$$\eta_{\text{CSA}} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}}. \tag{1.14}$$

Le CSA est une quantité particulière à la RMN du solide car en phase liquide la

dynamique des molécules moyenne cet effet. Dans les solides, l'impact du CSA sur les spectres RMN, est moyenné en procédant à des mesures en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning* : MAS) [44].[3] L'angle magique est tel que $\cos^2(\theta_m) = 1/3$, c'est-à-dire que $\theta_m \approx 54.74°$.

Le gradient de champ électrique (*Electric-Field Gradient* : EFG) est une interaction quadripolaire, c'est-à-dire que seuls les noyaux $I > 1/2$ tels que ^{17}O, ^{25}Mg et ^{27}Al sont concernés. L'EFG correspond à l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau eQ et le champ électrique généré par l'environnement chimique du noyau [45]. Dans les environnements cubiques (site O_h), l'EFG est nul. Cette interaction est représentée par un tenseur symétrique, noté $\hat{V}$, dont la trace est nulle et les éléments hors trace sont définis par

$$V_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_\alpha}{\partial \mathbf{r}_{\alpha'}} - \frac{1}{3}\sum_{\alpha''} \frac{\partial E_{\alpha''}}{\partial \mathbf{r}_{\alpha''}}, \tag{1.15}$$

où α indexe les coordonnées cartésiennes et $\mathbf{E}$ est le vecteur champ électrique local. Les valeurs propres de $\hat{V}$ sont ordonnées telles que $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$. L'interaction quadripolaire est quantifiée par la constante de couplage quadripolaire C_Q exprimée selon

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}, \tag{1.16}$$

avec e la charge élémentaire de l'électron [4] et h la constante de Planck. Ce couplage se manifeste par un décalage supplémentaire des fréquences de résonance, qu'on appelle la fréquence quadripolaire ν_{Q},

$$\nu_{\mathrm{Q}} = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}. \tag{1.17}$$

Tout comme pour le déplacement chimique cette interaction est anisotrope. On définit alors le paramètre d'asymétrie quadripolaire η_{Q} par

$$\eta_{\mathrm{Q}} = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \tag{1.18}$$

L'interaction quadripolaire est source d'élargissement supplémentaire des spectres RMN.

D'un point de vue pratique, au cours d'une acquisition RMN standard, les spins nucléaires sont initialement alignés avec le champ $\mathbf{B}_0$, ce qui se traduit par une aiman-

3. Le couplage dipolaire est également moyenné par les mesures MAS.
4. Dans ce manuscrit, on a posé $e = |q|/\sqrt{4\pi\varepsilon_0}$, q étant la charge de l'électron ($q < 0$) et Z_I le numéro atomique du noyau I

tation macroscopique $\mathbf{M}_0$. Ces spins nucléaires sont excités par une séquence d'impulsions de champ radiofréquence, dont le champ magnétique transverse ($\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$), d'une durée de quelques µs, est émis par une bobine entourant l'échantillon afin de basculer l'aimantation. Ce champ sert à sonder les transitions entre les niveaux énergétiques du noyau. La largeur spectrale d'une excitation RMN est de l'ordre de 1 kHz–1 MHz. À l'issue des impulsions, l'aimantation de l'échantillon se relaxe en oscillant. Le signal émis par l'échantillon est converti en une tension électrique, par une bobine de réception, sur un intervalle temporel plus ou moins long (généralement, la bobine d'émission sert également à la réception). L'atténuation de ce signal en fonction du temps est nommée la FID (*free induction decay*) [Fig. 1.2(a)]. La Fig. 1.2(b) présente la séquence typique, pour les spectres RMN larges, qu'est l'écho de spin qui consiste à appliquer successivement une impulsion à 90° ($\pi/2$) puis une autre à 180° (π) afin de détecter l'écho lié à la refocalisation des spins [46]. Dans la suite, je vais utiliser cette séquence pour mesurer les spectres statiques, dans le but de récupérer le tout début de la FID, lequel est perdu à cause du temps mort de l'instrumentation. Le spectre dans le domaine des fréquences est extrait de la FID par une transformée de Fourier et on obtient un spectre RMN, comme illustré sur la Fig. 1.2(c).

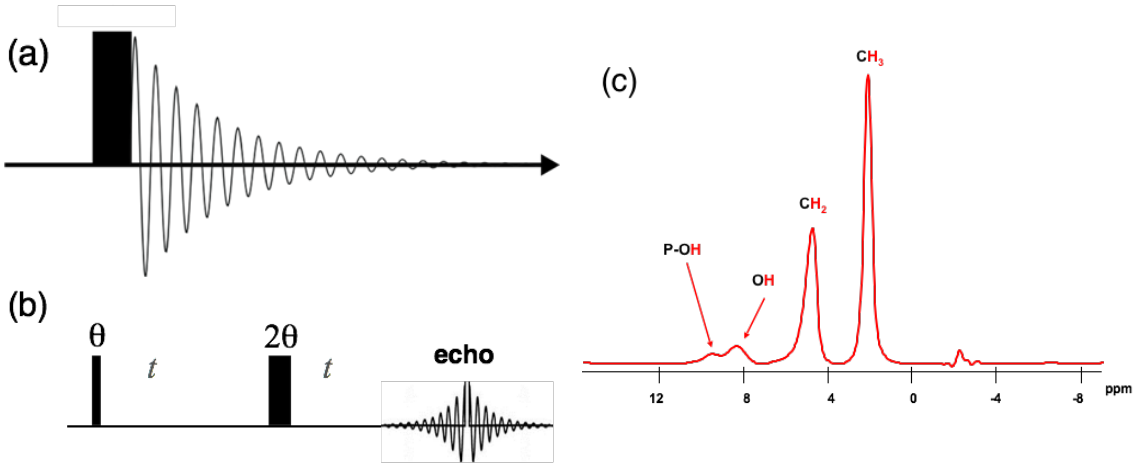

Figure 1.2 – (a) Signal de FID émis par l'échantillon après une impulsion. (b) Séquence d'écho de spin : après une première impulsion θ, et un temps de cyclage t, on applique une impulsion 2θ et on enregistre l'écho de spin. (c) Spectre RMN du proton (^{1}H) d'un aluminophosphate [47]. Chaque pic est caractéristique d'un environnement protonné différent de l'échantillon.

1.1.3 Apport de la modélisation à l'interprétation des données expérimentales

Ces deux spectroscopies permettent donc d'obtenir des informations similaires en ce qui concerne la structure locale des matériaux autour d'un élément particulier. De plus, le bond en avant en matière de méthodologie et d'instrumentation a entraîné une amélioration spectaculaire de la qualité et de la résolution des spectres pour les deux techniques [25, 48–51]. Néanmoins, la quantité d'informations contenues dans les spectres expérimentaux rend leur interprétation précise difficile. Pour remédier à cette difficulté, les outils théoriques sont utilisés en amont ou en parallèle des mesures expérimentales [51–54].

Les bases théoriques du XAS ont été posées à partir des années 1970 [55, 56]. Les approches développées se sont généralement limitées à traiter les états finaux comme des quasiparticules indépendantes. Dans ce cadre théorique, le XAS est principalement modélisé par le formalisme de la diffusion multiple dans l'espace réel (*real-space multiple scattering*), d'ailleurs le code FEFF très répandu dans la communauté de l'absorption X, repose sur cette approche [52, 57, 58]. La théorie de la diffusion multiple requiert une approximation contraignante du potentiel, appelée *muffin-tin* [59, 60], dont l'impact sur le XANES peut être préjudiciable, notamment au seuil K des éléments légers [61]. Afin d'outrepasser cette limitation, une méthode *full potential* basée sur la résolution, par différences finies, de l'équation de Schrödinger a été développée [62, 63]. Par ailleurs, des méthodes de calcul de structures électroniques dans l'espace réciproque basées sur la DFT qui utilisent un *full potential* ont été étendues aux spectroscopies d'excitation d'électrons de cœur. C'est le cas du code WIEN2K [64]. Ces méthodes permettent, à partir d'une théorie de l'état fondamental, de calculer des excitations de cœur via un traitement réaliste du potentiel dans lequel évoluent les électrons.

Les premiers calculs théoriques de paramètres RMN ont été réalisés dans des molécules par Ramsey [65–67]. Par la suite, les principales approches considérées ont été la méthode de Hartree–Fock et la DFT [68–74]. En revanche, pour traiter des systèmes plus conséquents qu'une molécule, comme des solides, il existe l'approche en cluster. Comme dans les codes de calcul XANES dans l'espace réel [58, 63], le solide est représenté par une structure assez volumineuse pour reproduire l'environnement chimique du matériau [75–77].

Afin de traiter des solides infinis, il est d'usage de considérer des conditions aux limites périodiques et, dans le but d'accélérer davantage les calculs, on peut avoir

recours à des méthodes utilisant des pseudopotentiels pour simuler des spectres XANES et RMN. L'approximation pseudopotentielle repose sur le fait que les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons chimiques et ne sont donc pas influencés par les variations de leur environnement. Ainsi, les électrons de cœur peuvent être négligés lors du calcul des structures électroniques. De ce fait, l'intense potentiel au voisinage du noyau peut être remplacé par un potentiel efficace agissant uniquement dans une région centrée sur le noyau. Ce potentiel efficace est appelé pseudopotentiel. Toutefois, cette approximation ne permet plus, *a priori*, de décrire les propriétés des électrons de cœur telles que le XANES et la RMN. Du moins, c'était le cas jusqu'à ce que Blöchl [78] mette en place le formalisme PAW : *projector-augmented wave*. Cette transformation permet de reconstruire les fonctions d'onde de cœur à partir d'un pseudopotentiel. L'extension de ce formalisme aux matériaux sous l'influence d'un champ magnétique externe est nommé GIPAW : *gauge including projector-augmented wave* et permet de rétablir l'invariance par translation [79]. Le formalisme PAW a donc rendu possible le calcul de spectres XANES, dans le cadre d'une approche DFT utilisant des pseudopotentiels, comme implémenté dans le code XSpectra de la suite de code Quantum ESPRESSO, au seuils K [80, 81] et L [82]. Le formalisme de la TDDFT (*Time-Dependent Density-Functional Theory*) permet d'aller au-delà d'une vision monoélectronique et a été appliqué au calcul de spectres XANES [83]. Cependant, le manque de fonctionnelles d'échange-corrélation assez précises pour décrire les états excités est un frein, bien que des améliorations soient apparues récemment [84, 85]. La méthode de choix pour calculer les spectres d'excitations électroniques des matériaux dont les interactions multiélectroniques sont importantes, consiste à utiliser les équations de Bethe-Salpeter [86, 87]. Ce formalisme est particulièrement efficace pour décrire les effets excitoniques [88]. Toutefois, comparativement aux méthodes présentées précédemment, le temps de calcul devient colossal, ce qui limite les applications.

Dans le cas de la RMN, le calcul des déplacements chimiques des solides à l'aide de conditions au bord périodiques est basé sur le travail de Mauri, Pfrommer et Louie [89–92]. Le développement de la méthode GIPAW a permis ensuite d'effectuer ces calculs à l'aide de pseudopotentiels [79, 93], puis en incluant les effets relativistes [94, 95]. Ce formalisme offre la possibilité de déterminer théoriquement les paramètres de résonance paramagnétique électronique (EPR) [96], les gradients de champ électrique [97, 98] et le couplage scalaire [99]. En revanche, dans le cas des métaux, le calcul des paramètres RMN nécessite un formalisme plus avancé. En effet, dans ces derniers, la structure électronique réagit au champ magnétique externe par le biais du *Knight shift*, qui correspond à la réponse de la distribution de

spins magnétiques du métal. Il existe en outre une composante orbitale de la réponse RMN à considérer. Des développements récents ont cependant permis de déterminer les déplacements chimiques dans les métaux de transition [100] et la susceptibilité magnétique des métaux [101].

1.2 Influence de la température et des vibrations en RMN et en XANES

Les observations expérimentales montrent que la variation de la température a une influence non négligeable sur les données spectroscopiques. Ceci est connu notamment dans les composés organiques, où les niveaux vibrationnels peuvent être observés sur un spectre XANES [102–104]. Dans cette communauté, les efforts théoriques développés pour simuler les spectres sont généralement basés sur le principe de Franck-Condon [105, 106]. Cependant, cette approche néglige les fluctuations des noyaux, dont l'influence au premier ordre est connue sous le nom d'effet Herzberg-Teller [107].

En revanche, dans le cas des solides inorganiques, en XANES, en plus de l'élargissement progressif des structures [110], au seuil K de Al dans les oxydes, le mouvement nucléaire est à l'origine de l'accroissement des structures du préseuil [111, 112].

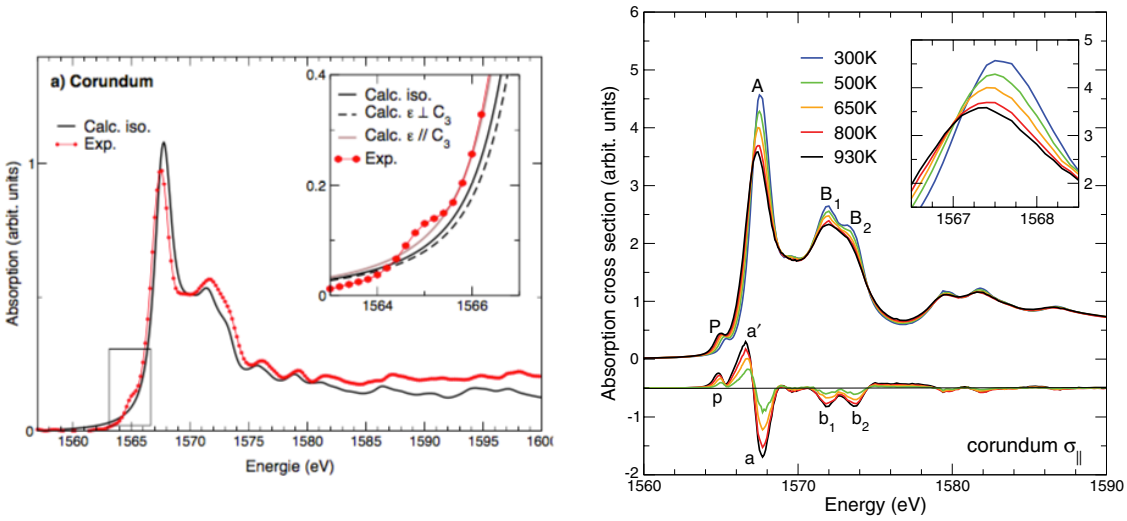

Figure 1.3 – (a) Spectres XANES au seuil K de Al dans le corindon calculé et mesuré à 300 K. On remarque que le spectre calculé dans l'approximation dipolaire électrique ($1s \rightarrow p$) ne reproduit pas la structure de préseuil. Figure extraite de [108]. (b) Spectres XANES mesurés au seuil K de Al dans le corindon, à différentes températures. Le préseuil et le seuil sont particulièrement affectés par la température. Figure extraite de [109].

La Fig. 1.3(a) montre qu'au préseuil K de Al, dans le corindon (α-Al_2O_3) et le béryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), un calcul du spectre XANES en considérant les noyaux fixés aux positions d'équilibre ne permet pas de reproduire la structure de préseuil contrairement aux autres structures du spectre [109]. En outre, des mesures en température du même seuil montrent des variations importantes du pic P du préseuil : son intensité augmente alors que sa position est décalée vers les plus basses énergies [Fig. 1.3(b)]. Les densités d'états partielles ont montré que ce pic de préseuil correspond à des transitions électroniques $1s \rightarrow 3s$ qui sont pourtant interdites par les règles de sélection dipolaire [108, 109]. Ce phénomène semble donc lié à une brisure de symétrie induite par les vibrations. Concernant la RMN, dans le cas de MgO, il a été observé que les déplacements chimiques peuvent varier de quelques ppm avec la température [Fig. 1.4(a)] [113, 114]. Le tenseur EFG est également très sensible à la température et des expériences de résonance nucléaire quadripolaire (RQN) ont montré une variation des fréquences de résonance $\nu_{\pm,0}$ jusqu'à -0.2 kHz K^{-1} [Fig. 1.4(b)] [115–118]. De plus, les temps de relaxation sont également sensiblement affectés [119, 120].

Généralement, la dépendance thermique du XAS est donnée par le facteur de Debye-Waller $f = \exp(-2k^2\varsigma^2)$. Il en résulte que dans la région XANES, où $\mathbf{k} \approx 0$, l'influence thermique est très faible, contrairement à l'EXAFS. D'autre part, la dépendance en température d'une mesure RMN est donnée par la loi de Curie de sorte que l'aimantation macroscopique à l'équilibre $\mathbf{M}_0 \propto (k_B T)^{-1}$. Ainsi, plus la température augmente, plus le signal RMN mesuré perd en intensité. Mais la prise en compte du Debye-Waller et de la loi de Curie ne suffisent pas à reproduire les observations

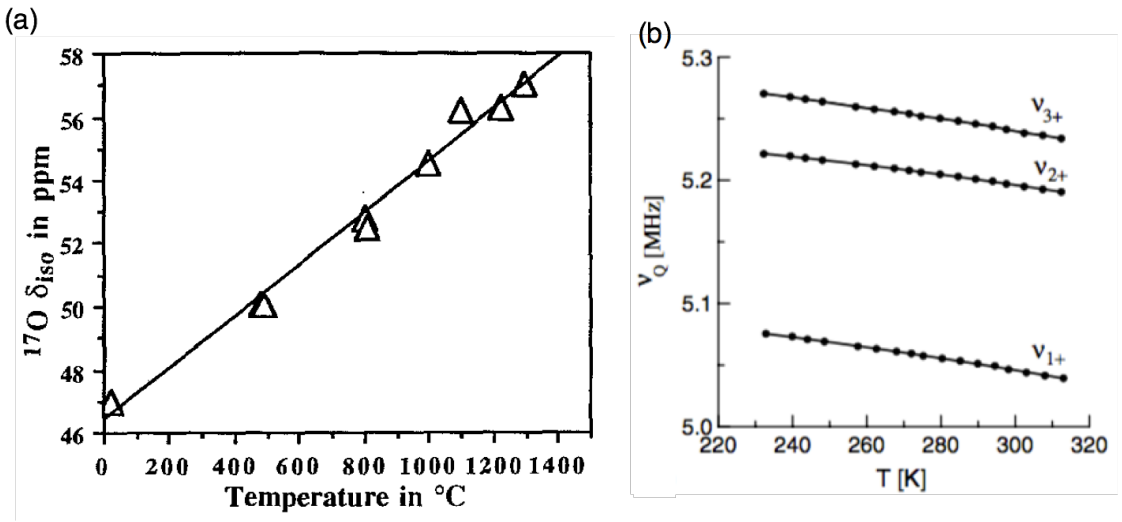

Figure 1.4 – (a) Influence de la température sur le déplacement chimique de ^{17}O dans MgO. Figure extraite de [113]. (b) Variation des fréquences quadripolaires de ^{14}N dans le RDX ($C_3H_6N_6O_6$) en fonction de la température. Figure extraite de [115].

expérimentales dans ces deux spectroscopies.

En effet, toutes les méthodes de calcul présentées jusqu'alors considèrent que les atomes sont fixés à leurs positions d'équilibre. Or, ni la masse des noyaux ni les forces interatomiques ne sont infinies, donc négliger les vibrations atomiques est une approximation, même à la température de $T = 0$ K. En effet, le principe d'incertitude affirme qu'on ne peut déterminer précisément à la fois la position x et l'impulsion p d'un atome : $\Delta x \Delta p \geq \hbar$. Il en résulte un phénomène purement quantique appelé mouvement de point zéro (*zero-point motion*). Dans l'état solide, les vibrations sont décrites par des quasiparticules appelées "phonons". Un phonon représente un quantum d'énergie de vibration et, par analogie avec les électrons, on peut déterminer son énergie et ses relations de dispersion.

Ce travail de thèse a donc pour objectif de fournir une méthode de modélisation précise des spectroscopies XANES et RMN, incluant les vibrations thermiques de nature quantique, afin de permettre une interprétation la plus fine possible des données expérimentales, voire de prédire les résultats.

1.3 État de l'art de la modélisation des vibrations dans les spectroscopies XANES et RMN

Ces dernières années, plusieurs tentatives de modélisation des effets de la dynamique du réseau dans les spectroscopies XANES et RMN du solide ont émergé dans la littérature. Tout d'abord, des approches empiriques ont permis d'inclure le mouvement nucléaire. En RMN, le tenseur d'écrantage magnétique expérimental a été reproduit en moyennant différentes orientations de calculs de tenseurs dans les silsesquioxanes $(RSiO_{1.5})_8$ et les liposils [121, 122]. En parallèle, il a été montré que les petits déplacements, soit de l'atome absorbeur [108, 109, 123] ou de la fonction d'onde $1s$ de l'état initial dans l'approximation *crude* Born-Oppenheimer [124] pourraient révéler des transitions interdites dans les spectres XANES aux seuils K de molécules et de solides. Bien que très prometteuses, ces méthodes ne tiennent pas compte de la dynamique collective des noyaux.

Un certain nombre d'approches théoriques ont été développées, dans le but de traiter la dynamique sans paramétrisation expérimentale, à partir de l'expression de l'hamiltonien du système. Fujikawa a prouvé que l'influence des vibrations peut être représentée comme la convolution de la section efficace d'absorption X, calculée pour la configuration d'équilibre, avec la fonction d'onde vibrationnelle [125–127].

De même en RMN, l'influence des vibrations a été incluse afin d'expliquer que la fréquence de Larmor dépende inversement du temps de relaxation de l'aimantation, dans les matériaux antiferromagnétiques [128]. Récemment, l'étude des molécules magnétiques Ni_{10} a démontré que le ralentissement de thermalisation du moment magnétique est lié à une résonance d'un mode de phonons [129].

Dans la plupart des méthodes que je viens de citer, les calculs sont effectués dans la configuration atomique à l'équilibre. Une autre façon de modéliser les vibrations consiste à créer effectivement un désordre atomique. En effet, puisque les temps d'acquisition XANES et RMN sont grands (∼s) devant l'ordre de grandeur des vibrations (∼ps), il semble logique d'assimiler une mesure expérimentale à une moyenne de mesures infinitésimales effectuées dans des configurations désordonnées par les vibrations. Afin de générer des configurations atomiques hors-équilibre, dans le cas des vibrations non quantiques, la méthode de choix serait la dynamique moléculaire à température finie, soit classique (MD) ou *ab initio* (AIMD). En RMN, l'AIMD a été utilisée pour étudier la dépendance en température du déplacement chimique [114, 130–133], des couplages quadripolaires [134, 135], des temps et taux de relaxation quadripolaire [120, 136, 137], mais principalement dans des composés organiques. Les calculs par MD ont été également utilisés pour calculer les spectres XANES aux seuils K de Li et S, dans des batteries Li-ion, à température ambiante afin de suivre l'insertion et la diffusion des ions [138, 139]. Les spectres XANES au seuil K de Al et Fe dans des plasmas denses et tièdes ont été calculés via MD afin d'étudier le comportement de la matière sous conditions extrêmes [140–146]. De manière générale, la MD permet d'améliorer l'accord avec l'expérience ce qui démontre l'importance de la prise en compte des vibrations thermiques.

Toutefois en MD, les vibrations sont traitées comme un phénomène classique. Cette méthode convient donc seulement tant que $k_B T > \hbar\varpi_{\text{vib}}$, avec ϖ_{vib} la fréquence de vibration du matériau [147]. Pour tenir compte du comportement quantique des vibrations, la dynamique moléculaire par intégrale de chemin (PIMD : *path-integral molecular dynamics*) a été utilisée pour simuler les paramètres RMN de ^{13}C dans des molécules [148] et les spectres XANES au seuil K de C [149] et N [150] dans des composés organiques, à une température donnée dans le but d'améliorer l'accord expérimental. Dans les deux spectroscopies, les résultats ont été améliorés à l'aide du PIMD, mais en raison de l'énorme coût numérique de ce type de simulation, il est difficile d'atteindre une convergence comparable à celle de la MD et il en résulte une plus grande marge d'erreur statistique. À notre connaissance, la PIMD n'a pas été appliquée aux solides inorganiques en raison de l'important temps de calcul nécessaire. Afin de diminuer les temps de calcul, la méthode Monte Carlo

a été utilisée pour prendre en compte les effets vibrationnels sur les déplacements chimiques dans MgO par Rossano *et al.* [151] et, récemment, une méthode plus efficace, du point de vue du temps de calcul, basée sur un couplage quadratique entre les vibrations et le tenseur d'écrantage a été présentée par Monserrat *et al.* [152]. La méthode Monte Carlo a également été utilisé pour simuler les spectres XANES de molécules dans les solutions [153] mais, à notre connaissance, elle n'a pas encore été appliquée aux solides inorganiques.

Ainsi, dans cette thèse, nous allons d'une part observer expérimentalement les effets de la température sur les spectres XANES et RMN dans les oxydes d'éléments légers. D'autre part, nous présenterons un modèle théorique original permettant la prise en compte de l'influence des fluctuations thermiques quantiques des noyaux atomiques dans les matériaux où les vibrations quantiques ne peuvent pas être négligées ($k_b T < \hbar\varpi_{\text{vib}}$). Par le biais de ce modèle, nous espérons quantifier les effets des vibrations et expliquer l'origine des effets observés expérimentalement. Le modèle théorique proposé s'inspire de la méthode mise en œuvre par Rossano *et al.* [151] dont nous proposons une implémentation robuste et améliorée, applicable à un grand nombre de solides. Notre approche consiste à calculer les matrices dynamiques à température finie, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et de l'approximation quasiharmonique. Ensuite, à partir des matrices dynamiques, la densité de probabilité quasiharmonique est calculée. À l'aide d'un échantillonnage Monte Carlo de cette densité de probabilité, on crée des configurations hors-équilibre respectant la statistique quantique à température finie. Les données spectroscopiques XANES et RMN sont calculées, pour ces configurations, puis moyennées pour tenter de représenter l'allure des spectres à température finie.

Chapitre 2

Mesures en température de spectres XANES et RMN

The doctors X-rayed my head and found nothing

Jay Hanna "Dizzy" Dean

Résumé La mise en œuvre de mesures en température de spectres XANES et de paramètres RMN occupe une part importante de cette thèse. Il est crucial de disposer de données expérimentales en température de qualité, afin de caractériser les effets des vibrations et de fonder la validation de notre approche théorique sur une comparaison expérience-calcul. Les oxydes d'éléments légers étudiés sont tout d'abord présentés. Ensuite, pour chacune des deux spectroscopies, les protocoles expérimentaux et les spectres obtenus sont exposés, tout en soulignant les difficultés rencontrées et les contraintes inhérentes à chaque technique.

Sommaire

2.1 Matériaux étudiés **20**
2.1.1 Choix des composés 20
2.1.2 Les échantillons 21
2.2 Références extraites de la littérature **21**
2.3 Acquisitions expérimentales XANES en température . . **23**
2.3.1 Protocole expérimental 23
2.3.2 Spectres expérimentaux 28
2.4 Acquisitions expérimentales RMN en température . . . **34**
2.4.1 Protocole expérimental 34
2.4.2 Étude préliminaire à 300 K 35
2.4.3 Expériences RMN ^{27}Al statique en température 39
2.5 Conclusion **39**

2.1 Matériaux étudiés

2.1.1 Choix des composés

Dans le but de réaliser une étude couplée expérience-théorie de l'impact des fluctuations thermiques des noyaux dans les solides, il est nécessaire de collecter des données expérimentales d'excellente qualité sur des échantillons pertinents. Les composés étudiés ont été soigneusement sélectionnés afin de permettre la mesure des spectres XANES et paramètres RMN en chauffage *in situ* et d'observer des effets originaux. Nous avons choisi de travailler sur les oxydes cristallins car leurs structures cristallographiques sont, *a priori*, connues grâce à la diffraction des rayons X, et ce à différentes températures. De plus, les oxydes sont des matériaux stables sur de larges gammes de température. Notre intérêt s'est, en outre, porté sur des composés présentant une structure de préseuil au seuil K visible à température ambiante. Cet indice de l'importance des effets de la température et des vibrations est souvent observable dans les oxydes d'éléments légers au seuil K des cations. Afin de prendre en compte l'effet de la symétrie locale sur les vibrations thermiques quantiques dans les deux spectroscopies, nous avons établi une liste d'oxydes où l'élément sondé est en coordinence tétraédrique ou octaédrique. Ainsi, nous avons décidé d'étudier le magnésium, l'aluminium et le silicium dans les composés suivants : la périclase (MgO), le spinelle ($MgAl_2O_4$), le corindon (α-Al_2O_3), la berlinite (α-$AlPO_4$), la stishovite (SiO_2) et le quartz α (SiO_2). Les détails cristallographiques et les températures de fusion ou de transition de phases de ces matériaux sont rassemblés dans le tableau 2.1.

Table 2.1 – Paramètres cristallographiques des matériaux étudiés. Dans chaque composé, la coordinence du cation est précisée. Les températures de fusion, ou de transition de phase, sont également présentées afin de visualiser la gamme thermique disponible pour les expériences.

Minéral	Form. chim.	Groupe d'espace	Coordinence	T	Réf.
Periclase	MgO	$Fm\bar{3}m$	Mg [6]	3250 K	154, 155
Spinel	$MgAl_2O_4$	$Fd\bar{3}m$	Mg [4] ou Al [6]	2408 K	156, 157
Corundum	α-Al_2O_3	$R\bar{3}c$	Al [6]	2317 K	157–159
Berlinite	α-$AlPO_4$	$P3_121$	Al [4] ou P [4]	770 K	160, 161
Stishovite	SiO_2	$P4_2/mnm$	Si [6]	N.C.	162
α-Quartz	SiO_2	$P3_121$	Si [4]	770 K	163, 164

2.1.2 Les échantillons

Les échantillons utilisés au cours de cette thèse sont décrits dans le tableau 2.2. Ils sont tous synthétiques et leurs structures cristallographiques, à 300 K, a été vérifiée par diffraction des rayons X à l'IMPMC.

Table 2.2 – Liste des échantillons utilisés au cours de cette thèse. Pour chaque minéral, la forme de l'échantillon, sa provenance et le type d'expériences auxquelles il a servi, sont précisés. Les notes donnent les détails des synthèses.

Minéral	Forme	Provenance	Utilisation
Périclase (MgO)	poudre	LUCIA@SOLEIL	XANES
Périclase (MgO)	monocristal	LUCIA@SOLEIL	XANES
Spinelle ($MgAl_2O_4$)	poudre	IMPMC[1]	XANES et RMN
Corindon (α-Al_2O_3)	poudre	IMPMC[2]	RMN
Berlinite (α-$AlPO_4$)	monocristal	IMPMC[3]	XANES et RMN
Stishovite (SiO_2)	polycristal	Institut "V.S. Sobolev"[4]	XANES et RMN
Quartz α (SiO_2)	monocristal	IMPMC[3]	XANES et RMN

[1] Les conditions de synthèses de l'échantillon de $MgAl_2O_4$ sont détaillées dans la thèse de Louisiane Verger [165].
[2] L'échantillon de α-Al_2O_3 est celui utilisé par Gaudry *et al.* [166].
[3] Les échantillons de berlinite et de quartz α proviennent de la collection personnelle de Bernard Capelle.
[4] L'échantillon de stishovite étudié est issu d'une synthèse haute pression, effectuée par Anton Shatskiy, dans le cadre de cette thèse. Une poudre de silice a été pressée sous 14 GPa à la température de 1900 K pendant 2 h. Il en a résulté un polycristal d'un volume de quelques mm^3.

2.2 Références extraites de la littérature

Dans la littérature, il y a peu de données expérimentales XANES et RMN en température disponibles pour les échantillons choisis.

Nous disposions préalablement des mesures au seuil K de Al dans le corindon effectuées par Manuel *et al.* [109] dans le cadre d'une précédente thèse au laboratoire [167], ces données ont déjà été commentées dans le chapitre introductif. La Fig. 2.1 présente les spectres mesurés, sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL, sur un monocristal, permettant ainsi d'enregistrer la dépendance angulaire du XANES. De plus, la différence des spectres avec celui mesuré à 300 K est ajoutée pour mettre en évidence l'effet progressif de la température. Dans le cadre de ces mesures, le synchrotron opérait en mode 24 paquets d'électrons, avec un courant de 400 mA.

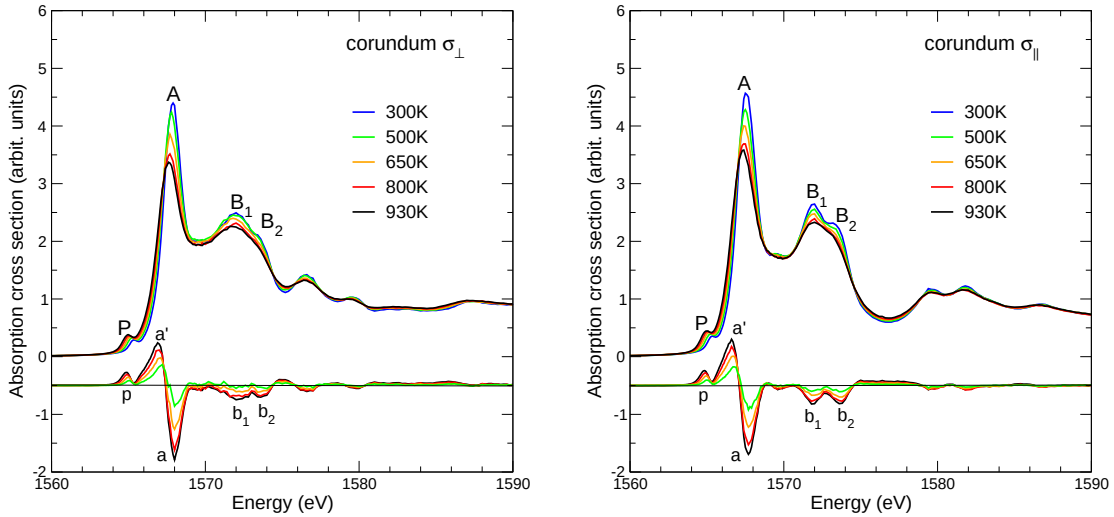

Figure 2.1 – Variation en fonction de la température du seuil *K* de Al dans le corindon. Les figures, extraites de l'article de Manuel *et al.* [109], représentent les spectres polarisés perpendiculairement et parallèlement à l'axe de symétrie ternaire du corindon.

Le monochromateur utilisé était un cristal de KTP(011) et la température a été appliquée à l'échantillon à l'aide d'un four plan en nitrure de bore. Le protocole expérimental mis en place dans le cadre de ces acquisitions a permis d'obtenir des données de grande qualité. Nous avons donc décidé d'adopter ce protocole expérimental, pour les mesures présentées dans ce manuscrit.

Fiske *et al.* [113] ont mesuré, en mode statique, la variation des déplacements chimiques des noyaux ^{25}Mg et ^{17}O dans MgO, entre 300 et 1600 K (Fig. 2.2). Les isotopes considérés présentent à la fois une faible abondance naturelle (^{25}Mg : 10% et ^{17}O : 0.0373%) et et un faible ratio gyromagnétique (^{25}Mg : -1.639 10^{-7} rad s^{-1} T^{-1}

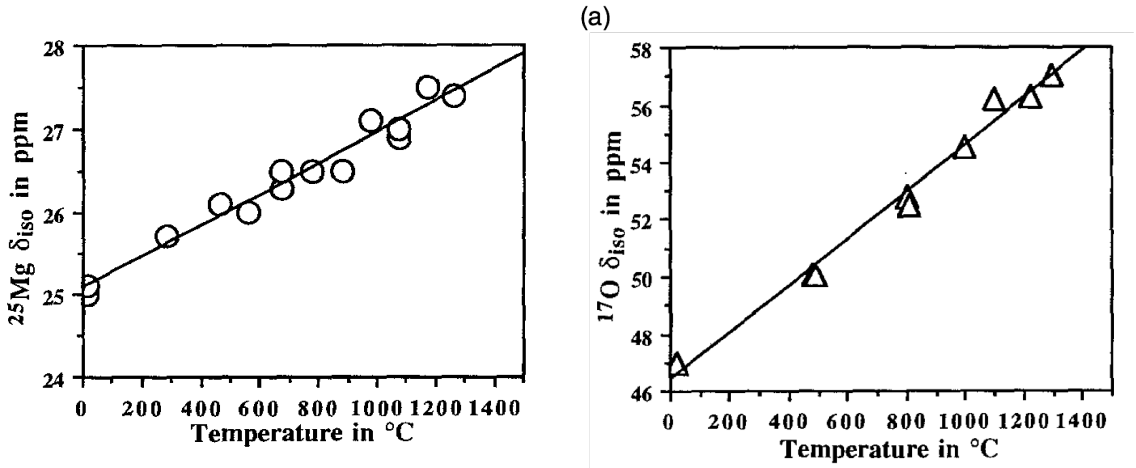

Figure 2.2 – Variation en fonction de la température du déplacement chimique de ^{25}Mg et ^{17}O dans MgO. Figures extraites de l'article de Fiske *et al.* [113].

et ^{17}O : -3.628 10^{-7} rad s^{-1} T^{-1} [168]). De ce fait, les expériences ont nécessité des échantillons enrichis isotopiquement. Ces deux noyaux sont certes quadripolaires ($I = 5/2$) mais, la symétrie locale dans MgO étant O_h (octaèdre régulier), le tenseur de gradient de champs électrique est nul. Par conséquent, les pics de résonance ne subissent ni élargissement, ni décalage quadripolaire. Il en résulte des pics fins, de sorte que la barre d'erreur expérimentale est ±1 ppm. Dans ces conditions expérimentales, les déplacements chimiques de ^{17}O varient de 10 ppm sur une gamme de 1000 degrés.

2.3 Acquisitions expérimentales XANES en température

2.3.1 Protocole expérimental

Les mesures XANES au seuil K d'éléments légers dans les oxydes ont été effectuées exclusivement au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) sur la ligne LUCIA [169], dirigée par Delphine Vantelon. Les travaux présentés ont été réalisés en collaboration étroite avec Nicolas Trcera, scientifique de ligne à LUCIA et Amélie Bordage, chargée de recherche CNRS. Les données expérimentales présentées ci-après sont relatives à trois attributions de temps de faisceau (numéros de projets : 20120906, 99140120 et 20141057) pour un ensemble d'environ 50 shifts (1 shift = 8 h).

a) Méthode de chauffage

Les échantillons ont été chauffés à l'aide d'un four plan en nitrure de bore atteignant 1200 K [Fig. 2.3(a)]. Ce four avait déjà été utilisé avec succès par Manuel *et al.* [109]. L'échantillon (monocristal ou poudre compactée sous forme de pastille) est maintenu contre le four par une lamelle de molybdène perforée afin de laisser passer le faisceau incident de rayons X. La température est mesurée par un thermocouple de type K (alliage chromel-alumel).

Dans le cas de MgO, un autre type de chauffage a aussi été utilisé. Il s'agit d'un fil chauffant en alliage Pt-Ir, qui permet d'atteindre, en principe, des températures de l'ordre de 2000 K [Fig. 2.3(b)]. Les plans du support de ce fil chauffant ont été établis par N. Trcera et moi-même, au cours de cette thèse. Il a ensuite été usiné

par Damien Roy, assistant ingénieur de la ligne LUCIA. Le fil chauffant est aplati et perforé (diamètre 1 mm) en son milieu pour permettre de placer l'échantillon, sous forme de poudre. L'utilisation d'un thermocouple étant impossible dans ce dispositif, nous avons dû préalablement calibrer la température du fil, en fonction du courant appliqué, en faisant fondre des matériaux dont la température de fusion est bien connue. Dans la pratique, ce type de chauffage n'a pu être utilisé que jusqu'à 1500 K, température à laquelle une rupture du fil s'est malheureusement produite. Par manque de temps, ce mode de chauffage n'a pas été davantage exploité au cours de la thèse.

Les deux dispositifs de chauffage ont été conçus pour être insérés dans la chambre ultravide de la ligne LUCIA [Fig. 2.3(c)], où un vide variant entre 10^{-7} et 10^{-6} mbar a été mesuré au cours de nos expériences. Le système de chauffage (four plan ou fil chauffant) est positionné sur un support mobile permettant des déplacements dans les 3 directions d'un repère cartésien, orienté de sorte que x et y correspondent respectivement à la direction et à la polarisation linéaire horizontale du faisceau incident. Le support permet aussi une rotation autour de l'axe z.

b) Mode de détection

Les spectres ont été mesurés par détection de fluorescence via un détecteur quatre éléments *Silicon Drift Diode*, protégé de la lumière visible et des infrarouges par une fenêtre de béryllium. Pour optimiser la détection, le support de l'échantillon a été tourné autour de l'axe z de 15°. Ce mode de détection, dans le cas des échantillons concentrés en atomes absorbeurs, comme c'est le cas ici, conduit à une atténuation des premières structures de seuil. Pour corriger ces effets, dits d'autoabsorption, la procédure présentée dans l'Annexe B a été appliquée.

c) Monochromateur et mode de fonctionnement de l'anneau

Les énergies de liaison du niveau K de Mg, Al et Si sont respectivement 1303.0 eV, 1559.6 eV et 1839.0 eV, ce qui situe les seuils K dans la gamme d'énergie des rayons X incidents de 1–2 keV. Cette gamme d'énergie est délicate, dans le sens où l'obtention de spectres reproductibles demande une attention et des précautions particulières, compte tenu des conditions de fonctionnement de SOLEIL. Les effets que l'on souhaite mesurer sont relativement subtils et demandent une stabilité irréprochable des équipements de la ligne (monochromateurs et optique).

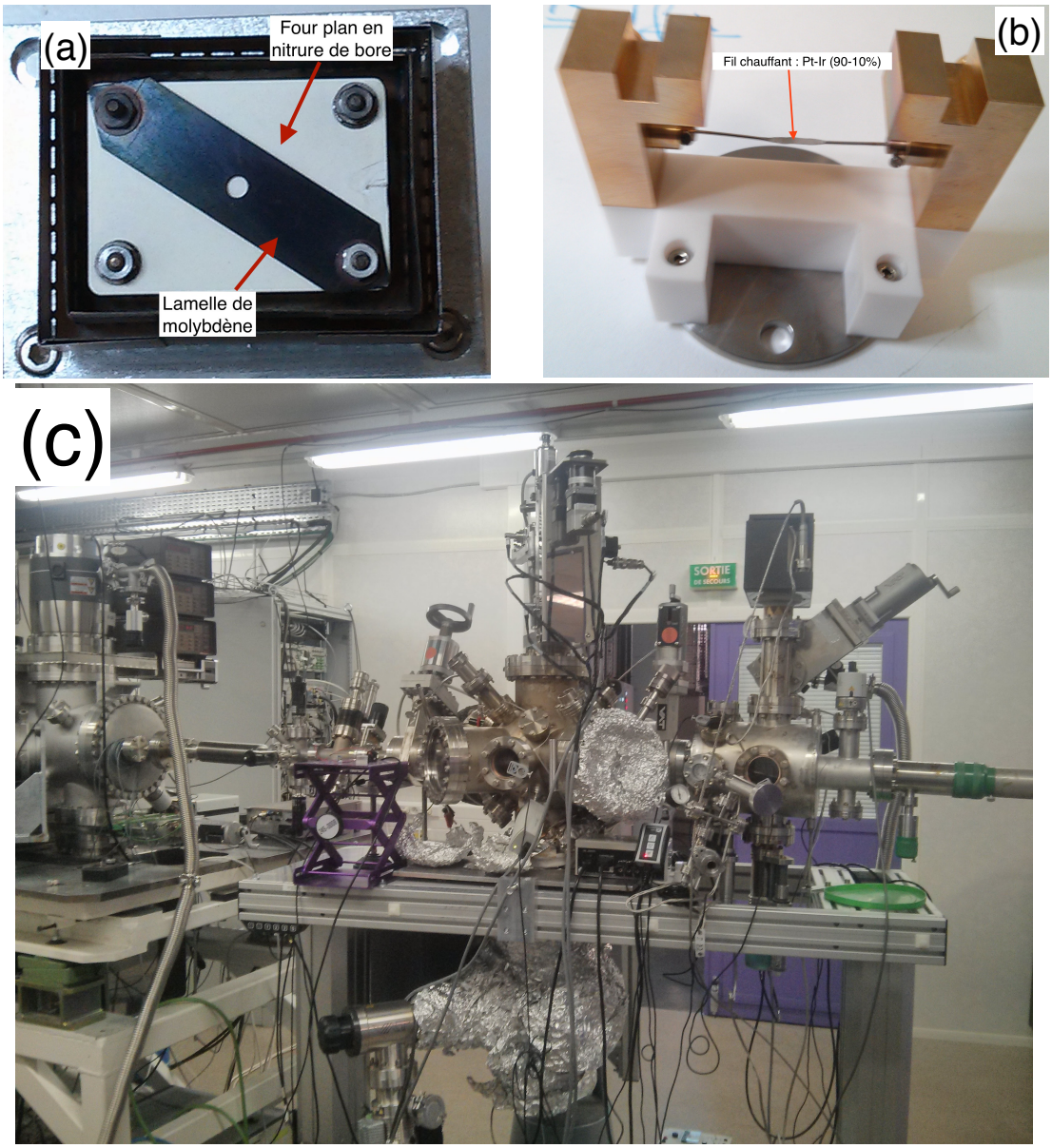

Figure 2.3 – Photographies prises sur la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). (a) Le four plan en nitrure de bore utilisé pour chauffer les échantillons sous forme de monocristaux ou de pastilles jusqu'à environ 800 K. (b) Le fil chauffant en alliage platine-iridium (Pt-Ir : 90-10%) utilisé pour mesurer le spectre de la poudre de MgO au-delà de 1000 K. (c) La chambre de caractérisation maintenue sous une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Sur la ligne LUCIA, cette gamme d'énergie est accessible avec un monochromateur à base de monocristaux de KTP(011) et, depuis 2014, d'un monochromateur à réseau multichouche (MGM : *Multilayer Grating Monochromator*) [170]. En outre, le seuil K de Mg est accessible via un cristal de béryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). En fonctionnement standard de l'anneau, c'est-à-dire à 2.75 GeV en mode multipaquet, le courant dans l'anneau (de l'ordre de 430 mA et non plus 400 mA comme c'était le cas pour Manuel *et al.* [109]) est tel que les monocristaux de KTP sont endommagés au cours

de l'acquisition des spectres. Un système de filtres, placés avant le monochromateur, a été utilisé pour atténuer le flux de photons, mais cette solution n'a pas toujours été efficace, au point que les KTP subissaient encore des dégâts et se sont brisés une fois. Nous avons utilisé le MGM, qui supporte le flux de photons en mode multipaquet à 430 mA. Cependant, ce monochromateur n'a pas offert la reproductibilité nécessaire. Nous avons pu observer un décalage en énergie non prévisible, pouvant atteindre 1 eV, entre deux spectres enregistrés successivement à la même température. En outre, les spectres obtenus avec le MGM sont moins bien résolus que ceux acquis avec les KTP. Par exemple, dans le cas du seuil K de Al dans la berlinite, la résolution du spectre était telle qu'aucun préseuil n'était visible, contrairement à n'importe quel spectre de la berlinite mesuré en détection totale d'électrons publiés dans la littérature [171]. Pour palier ces difficultés, nous avons eu l'opportunité de bénéficier de deux autres modes de fonctionnement de l'anneau qui produisent un flux de photons moins préjudiciable pour les cristaux du monochromateur, avec un courant de l'anneau inférieur à 80 mA. Il s'agit des modes 1-paquet ("low-alpha") et 8-paquets ("structure temporelle"). En revanche, ces modes nécessitent des temps d'acquisition plus longs que le mode multipaquet.

d) Détails d'acquisition

En fonction du flux de photons incidents, et donc du mode de fonctionnement de l'anneau, le rapport signal sur bruit a été optimisé en accumulant chaque point en énergie pendant 5 à 8 s et en enregistrant entre 5 et 15 spectres (scans) par température. Quel que soit le seuil, une gamme d'énergie assez étendue a été sélectionnée ($>$ 100 eV après le seuil) afin d'augmenter la fiabilité de la normalisation des spectres enregistrés à différentes températures. Les spectres ont tout d'abord été mesurés à l'ambiante, puis la température a été progressivement augmentée. Enfin, un retour à l'ambiante a été effectué afin de vérifier la stabilité des mesures sur toutes la gamme de température.

e) Tableau récapitulatif des mesures effectuées

Le tableau 2.3 rassemble les détails expérimentaux des mesures qui ont permis d'obtenir des spectres en température exploitables.

Table 2.3 – Détails expérimentaux de chacune des mesures XANES en température effectuées au cours de cette thèse.

Seuil K	Composé	Échantillon	Chauffage	T	Mode de l'anneau	Mono.	# scans	Temps d'acquisition/point	Gamme d'énergie (eV)
Mg	MgO	poudre	fil	300K 800K 1300K	24 paquets	MGM	8	5 s	
		monocristal	four plan	300K 600K 900K	8 paquets	Béryl	14	5 s	1280–1400
	$MgAl_2O_4$	pastille	four plan	300K 600K 900K 1200K	8 paquets	KTP	6–13	6 s	
Al	α-$AlPO_4$	pastille	four plan	300K 473K 673K 793K	1 paquet	KTP	8	8 s	1500–1700
Si	MgO	polycristal	four plan	300K 530K 700K 800K	24 paquets	KTP	10	6 s	1800–2000
	MgO	monocristal							

2.3.2 Spectres expérimentaux

a) Seuil K de Mg dans MgO et $MgAl_2O_4$

La Fig. 2.4 compare les deux séries de spectres que nous avons enregistrés au seuil K de Mg. Celle du haut présente les spectres à 300, 800 et 1300 K obtenus avec le monochromateur MGM en mode 24 paquets, le fil chauffant et un échantillon sous forme de poudre, tandis que celle du bas présente les spectres à 300, 600 et 900 K obtenus avec les cristaux monochromateurs de béryl, en mode 8 paquets, le four plan et un échantillon monocristallin (*cf.* deux premières lignes de Tab 2.3). Même si ces deux séries possèdent des caractéristiques communes, nous avons préféré les présenter sur deux graphes distincts pour plusieurs raisons : (*i*) la résolution des spectres mesurés avec le MGM est moindre, rendant le préseuil P et ses variations en température, moins discernables, et (*ii*) la normalisation est plus difficile à appliquer sans créer d'artefacts (*cf.* pic B).

Néanmoins, on observe un comportement en température similaire à celui mis en évidence au seuil K de Al par Manuel *et al.* [109], à savoir que l'intensité du préseuil P augmente avec la température pendant que l'intensité du pic principal A diminue. Les deux pics sont d'ailleurs décalés vers les plus basses températures.

Dans tous les cas, la position en énergie des pics a été extraite en effectuant la dérivée des spectres par rapport à l'énergie du photon incident.

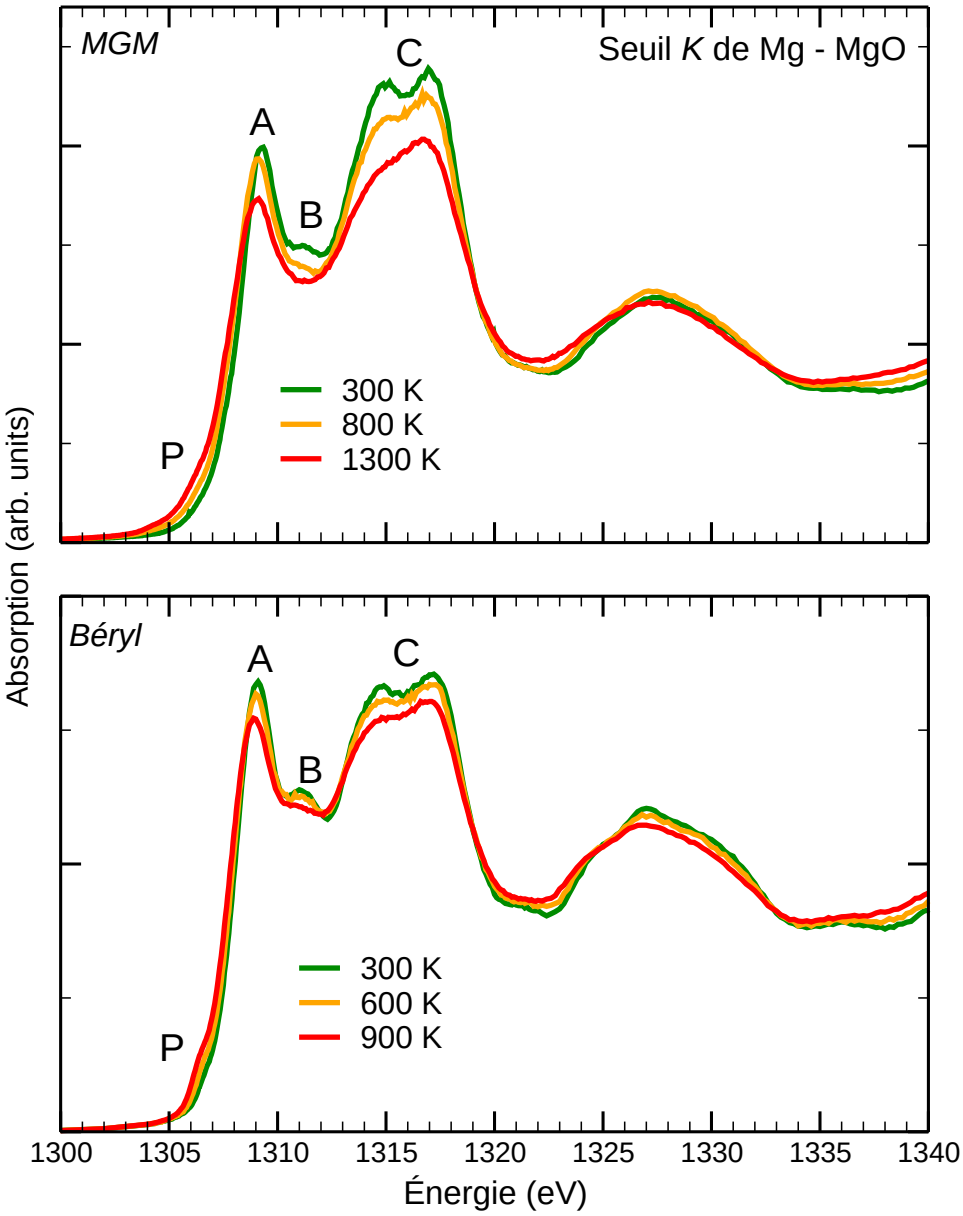

Figure 2.4 – Spectres XANES en température mesurés au seuil *K* de Mg dans MgO corrigés de l'autoabsorption. Les deux jeux de données ont été acquis avec deux types de monochromateurs. En haut, le monochromateur à réseau multicouche (MGM : *Multiple Grating Monochromator*). En bas, le monochromateur à double cristaux de béryl.

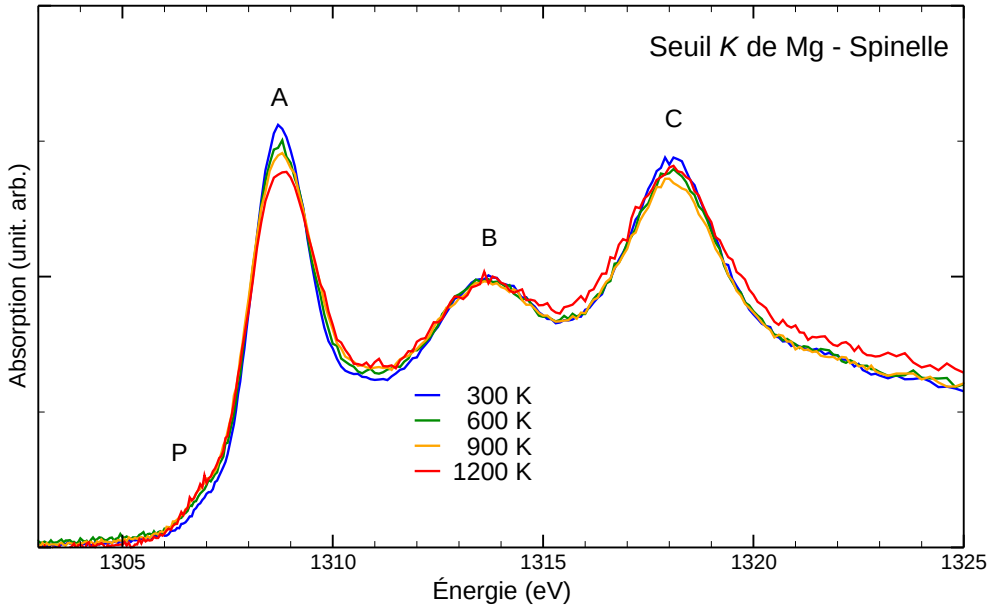

Figure 2.5 – Spectres XANES en température mesurés au seuil K de Mg dans $MgAl_2O_4$ pour une température variant de 300 à 1200 K.

La Fig. 2.5 présente les spectres enregistrés au seuil K de Mg dans le spinelle $MgAl_2O_4$, après correction de l'autoabsorption. Les mesures ont été menées en ayant recours au four plan et en mode 8 paquets d'électrons, ce qui a permis d'utiliser le monochromateur à cristaux de KTP pour avoir une bonne résolution. À cause d'un dommage du four, nous n'avons pas pu accumuler autant de spectres qu'initialement désiré. Ainsi, nous avons mesuré 13 spectres à 300 K, 6 à 600 K, 12 à 900 K et 6 à 1200 K.

Les effets de la température sont visibles, notamment dans la région du préseuil et sur l'intensité du pic A, même s'ils sont moins marqués que dans le cas de MgO. Ces différences seront analysées au Chapitre 5.

b) Seuil K de Al dans α-$AlPO_4$

Le seuil K de Al a été mesuré dans la berlinite α-$AlPO_4$ pour une température variant de 300 à 800 K. Les premières expériences ont eu lieu en parallèle des mesures de MgO à l'aide du monochromateur MGM. Je ne présente pas ces données inexploitables.

Les spectres présentés sur la Fig. 2.6 ont été mesuré à l'aide du monochromateur à cristaux de KTP, en mode 1-paquet d'électron. Le décalage de P en fonction de la température est ici bien visible, tout comme la baisse d'intensité du pic A. En

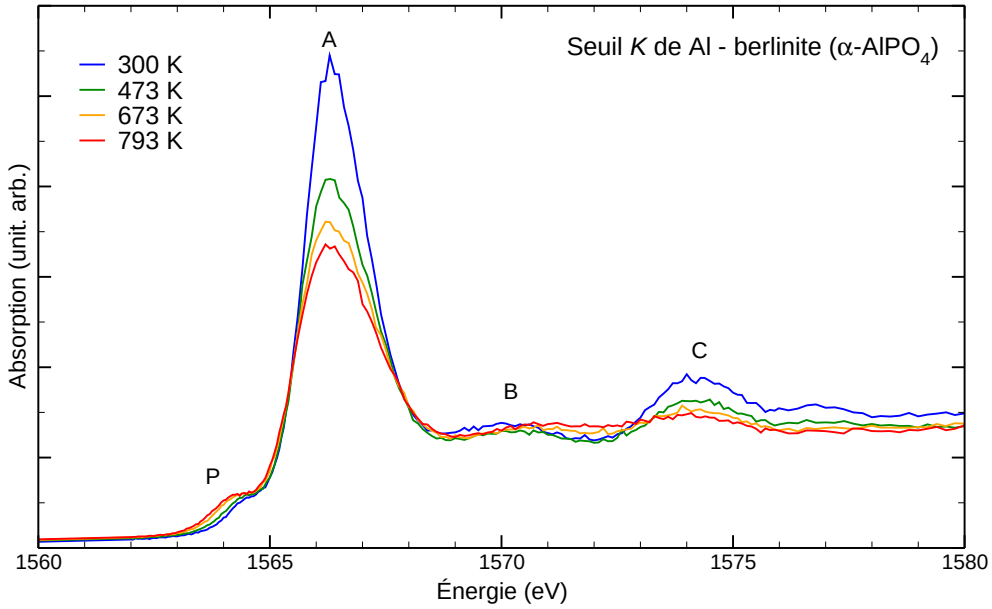

Figure 2.6 – Spectres XANES en température mesurés au seuil K de Al dans α-$AlPO_4$ pour des températures variant de 300 à 800 K.

revanche, comme pour $MgAl_2O_4$, aucun décalage en énergie du pic A n'est observé. Le préseuil P est aussi moins marqué qu'au seuil K de Al dans le corindon.

c) Seuil K de Si dans SiO_2 : stishovite et quartz α

Le seuil K de Si a été mesuré en température dans la stishovite SiO_2. Le synchrotron SOLEIL était dans un mode 24 paquets d'électrons mais les cristaux du monochromateur KTP ont plus ou moins résisté. En effet, il a fallu réaligner le faisceau à plusieurs reprises, ce qui a ensuite compliqué la normalisation des spectres, si bien que les spectres obtenus aux quatre températures sélectionnées (300, 530, 700 et 800 K) n'ont pas pu être comparés sur un unique graphe. Les deux graphes de la Fig. 2.7 correspondent à deux jeux de données mesurés successivement, avec des réglages différents de la ligne. Même si ces mesures ne sont pas optimales, la résolution et le rapport signal sur bruit sont suffisants pour mettre clairement en évidence les effets de température attendus : un préseuil bien visible dont l'intensité augmente et qui se décale vers les basses énergies, un pic principal qui diminue et se décale légèrement.

L'échantillon de quartz α étant monocristallin, avec une structure cristallographique conduisant à du dichroïsme linéaire naturel dans l'approximation dipolaire électrique [41], nous avons pu mesurer dans ce cas des spectres polarisés qui sont présentés sur la Fig. 2.8. Quelle que soit l'orientation de la polarisation du faisceau

dans le cristal, on observe un préseuil qui croît et qui se décale vers les basses énergies avec la température. En revanche, aucun décalage de A n'est observé, qui par ailleurs diminue en intensité, comme attendu.

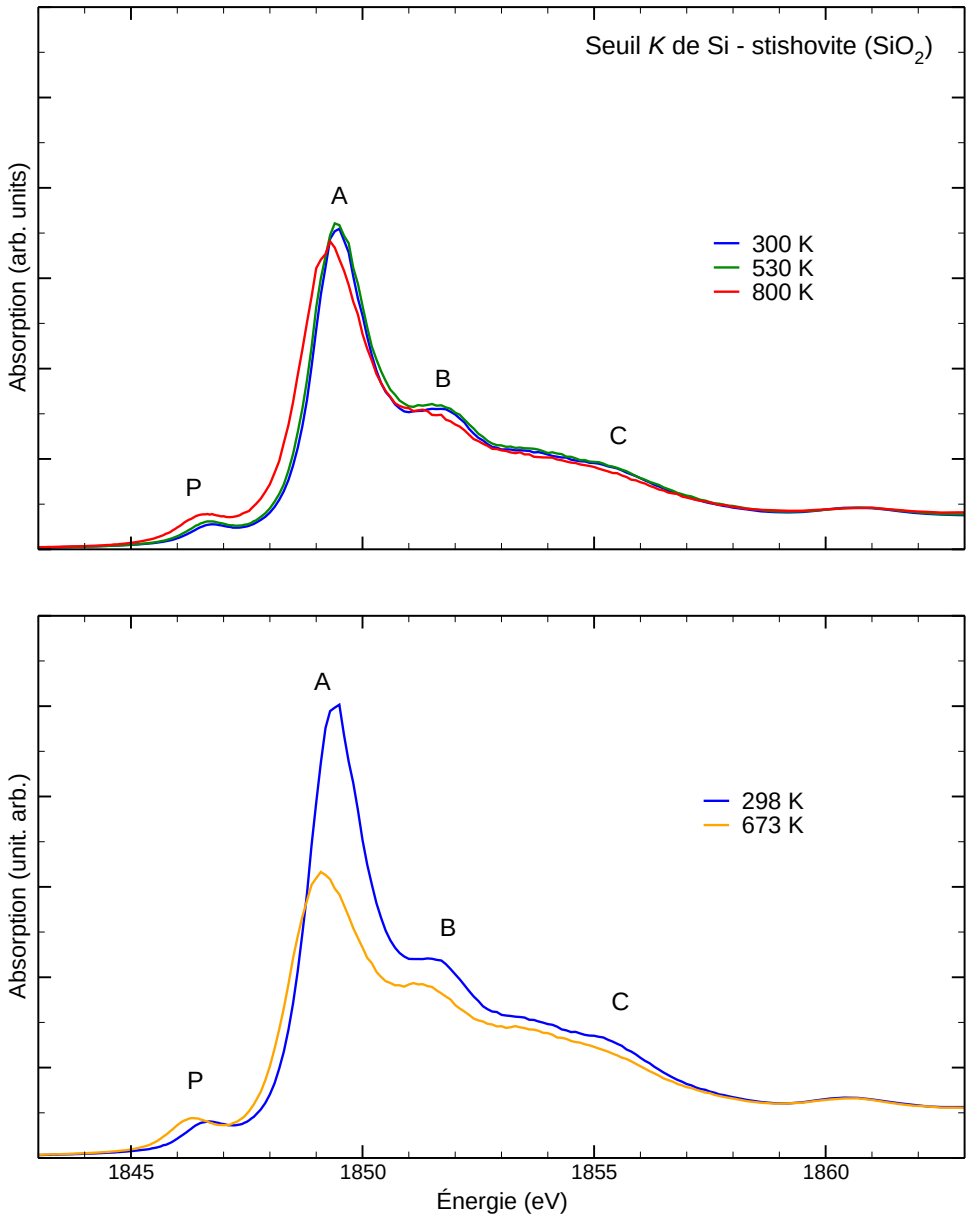

Figure 2.7 – Spectres XANES en température mesurés au seuil K de Si dans la stishovite, corrigés de l'autoabsorption. Les deux graphes sont à la même échelle en abscisses et en ordonnées.

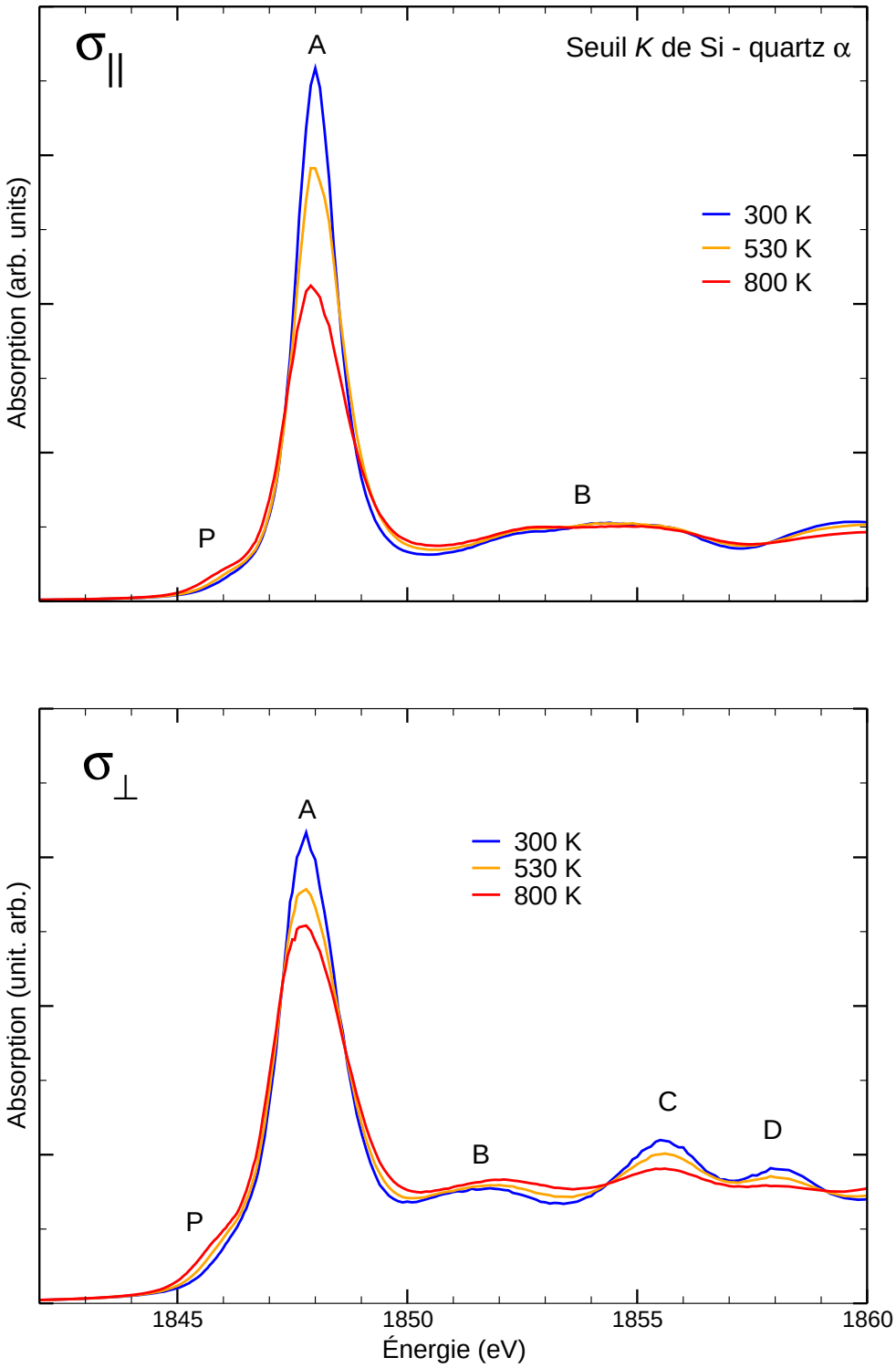

Figure 2.8 – Spectres XANES en température mesurés au seuil K de Si dans le α-quartz SiO_2 corrigés de l'autoabsorption. Les spectres polarisés sont présentés, $\sigma_\perp$ et $\sigma_{/\!/}$ correspondant respectivement à une polarisation du faisceau perpendiculaire et parallèle à l'axe de symétrie ternaire du cristal.

2.4 Acquisitions expérimentales RMN en température

2.4.1 Protocole expérimental

Afin d'enregistrer la variation thermique des paramètres RMN dans les oxydes listés dans le tableau 2.1, nous avons déposé un projet Très Grandes Infrastructures de Recherche (projet : TGIR-RMN-00504), dès le début de la thèse. Nous avons pu mener des mesures de RMN du solide, en température, au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans, en collaboration avec Pierre Florian et Aidar Rakhmatullin. Le CEMHTI est équipé d'une sonde statique Bruker à très haut champ magnétique $\mathbf{B}_0 = 19.9$ T [Fig. 2.9(a)]. Il est possible d'étudier des échantillons sous forme de poudre dans un porte-échantillon en nitrure de bore. Le chauffage est appliqué par le bas du porte-échantillon par un laser au CO_2 [Fig. 2.9(b)]. Des céramiques en alumine Al_2O_3 sont utilisées pour assurer l'isolation thermique de la sonde. Pour l'instant, il n'est possible d'acquérir que des données en RMN statique, car il n'y a pas de sonde en rotation à l'angle magique (MAS) compatible avec le dispositif de chauffage laser. Au cours de cette thèse, une sonde MAS en température devait être installée et testée au CEMHTI. Malheureusement, plusieurs problèmes de développement ont repoussé son installation. Dans un futur proche, nous espérons avoir accès à cette sonde afin

Figure 2.9 – Photographies (a) du spectromètre Bruker à très haut champ $\mathbf{B}_0 = 19.9$ T, 850 MHz et (b) du dispositif de chauffage laser.

de pouvoir observer les spectres des échantillons présentant un fort élargissement dipolaire et/ou quadripolaire.

2.4.2 Étude préliminaire à 300 K

Le matériel disponible à ce jour ne nous permet d'effectuer que des mesures en statique et donc d'acquérir des spectres élargis par les interactions non moyennées. Nous avons alors testé plusieurs échantillons à 300 K, en comparant les spectres en statique et MAS, afin de déterminer les meilleurs candidats pour des mesures statiques en température. Étant donné les observations dans MgO, on pouvait s'attendre à ce que les déplacements chimiques varient de quelques ppm sur une large gamme de température, nous allons le voir par la suite que ce n'est pas toujours le cas.

Les Figs. 2.10–2.12 présentent les mesures préliminaires, réalisées au LCMCP avec Cristiana Coelho Diogo. Nous avons utilisé un spectromètre Bruker à haut champ (16.3 T), afin de sélectionner les échantillons dont le spectre statique à température ambiante est d'une largeur compatible avec l'étude en température. Il faut également prendre en compte le temps de relaxation du noyau afin d'évaluer la durée des expériences. À titre de comparaison, pour chaque échantillon, nous avons mesuré les spectres en statique et en rotation à l'angle magique, afin de discuter l'intérêt de futures mesures en température.

Sur la Fig. 2.10, il apparait d'emblée que le noyau ^{29}Si est un mauvais candidat à ce type d'expériences. En effet, bien que les spectres statiques du quartz α (Si[4]) et de la stishovite (Si[6]) soient respectivement larges de 10 et 30 ppm, il aura fallu plus d'une nuit d'acquisition pour les obtenir. Le rapport signal/bruit est clairement insuffisant, particulièrement dans le quartz. Les acquisitions pourront être accélérées dès qu'une sonde en rotation à l'angle magique compatible avec le chauffage laser sera disponible.

Le noyau ^{31}P a été mesuré dans la berlinite (P[4]) et présente une largeur de 50 ppm (Fig. 2.11). Le noyau ^{27}Al[4] a aussi été sondé dans le même échantillon (Fig. 2.11) et la Fig. 2.12 présente les mesures du noyau ^{27}Al[6] dans le corindon et le spinelle. Les spectres statiques ^{27}Al du corindon montrent une largeur de 200 et 300 ppm. Dans ces conditions, il est très improbable de quantifier précisément un décalage de quelques ppm. En revanche, le pic de résonance statique ^{27}Al de la berlinite est beaucoup moins large (80 ppm). De même, dans le spinelle, la largeur du pic de résonance statique ^{27}Al est de 40 ppm. Par conséquent, le meilleur candidat

pour l'étude en température est le noyau ^{27}Al dans la berlinite Al[4] et dans le spinelle Al[6].

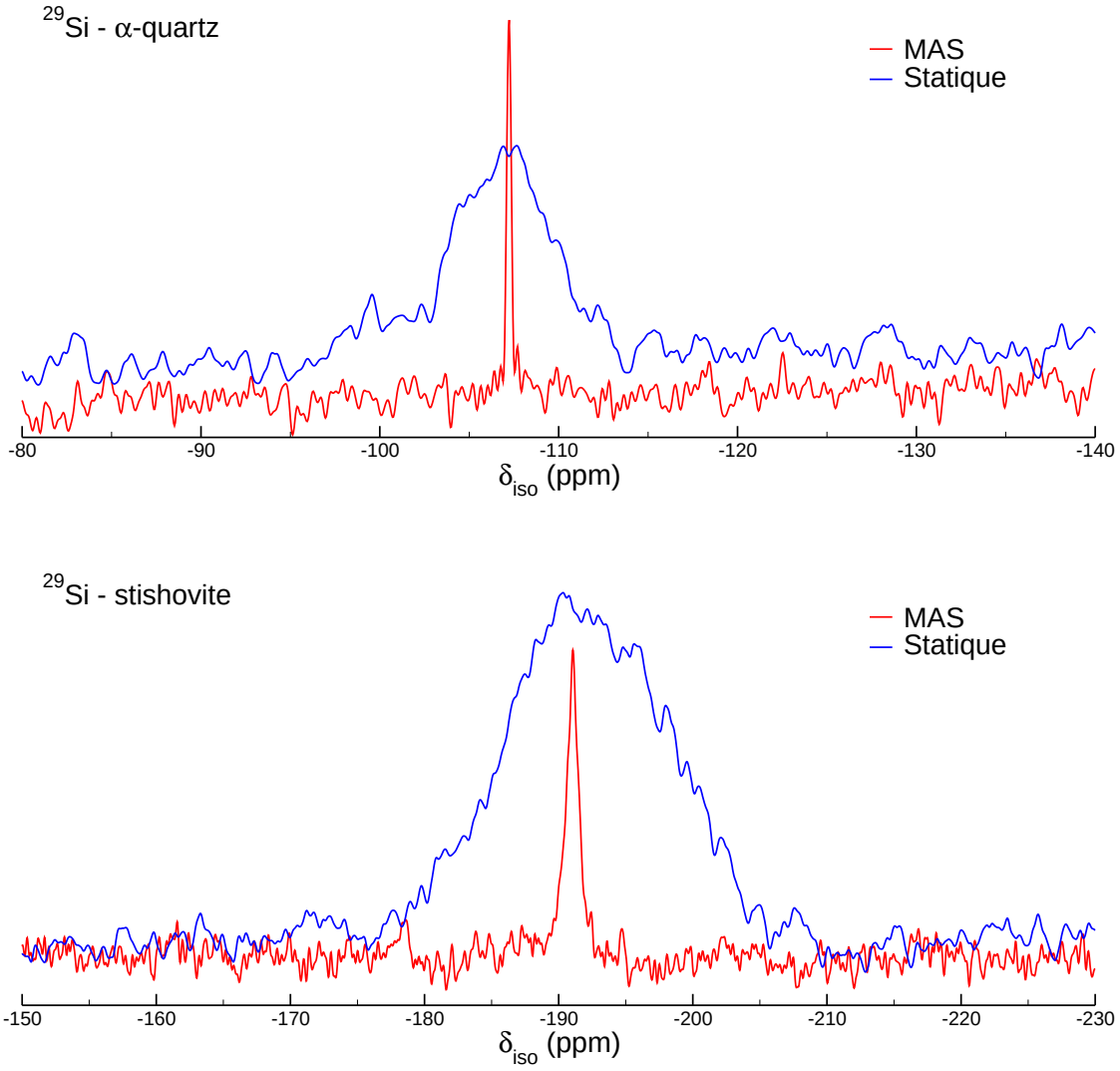

Figure 2.10 – Spectres RMN statiques et MAS de ^{29}Si mesurés dans le quartz α et la stishovite. Les spectres du quartz α ont été enregistrés à $\mathbf{B}_0 = 7$ T (spectromètre 300 MHz). Pour le spectre MAS, la vitesse de rotation est de 10 kHz. Dans le cas de la stishovite, nous avons eu recours à un spectromètre 700 MHz ($\mathbf{B}_0 = 16.3$ T). La vitesse de rotation du spectre MAS est de 5 kHz.

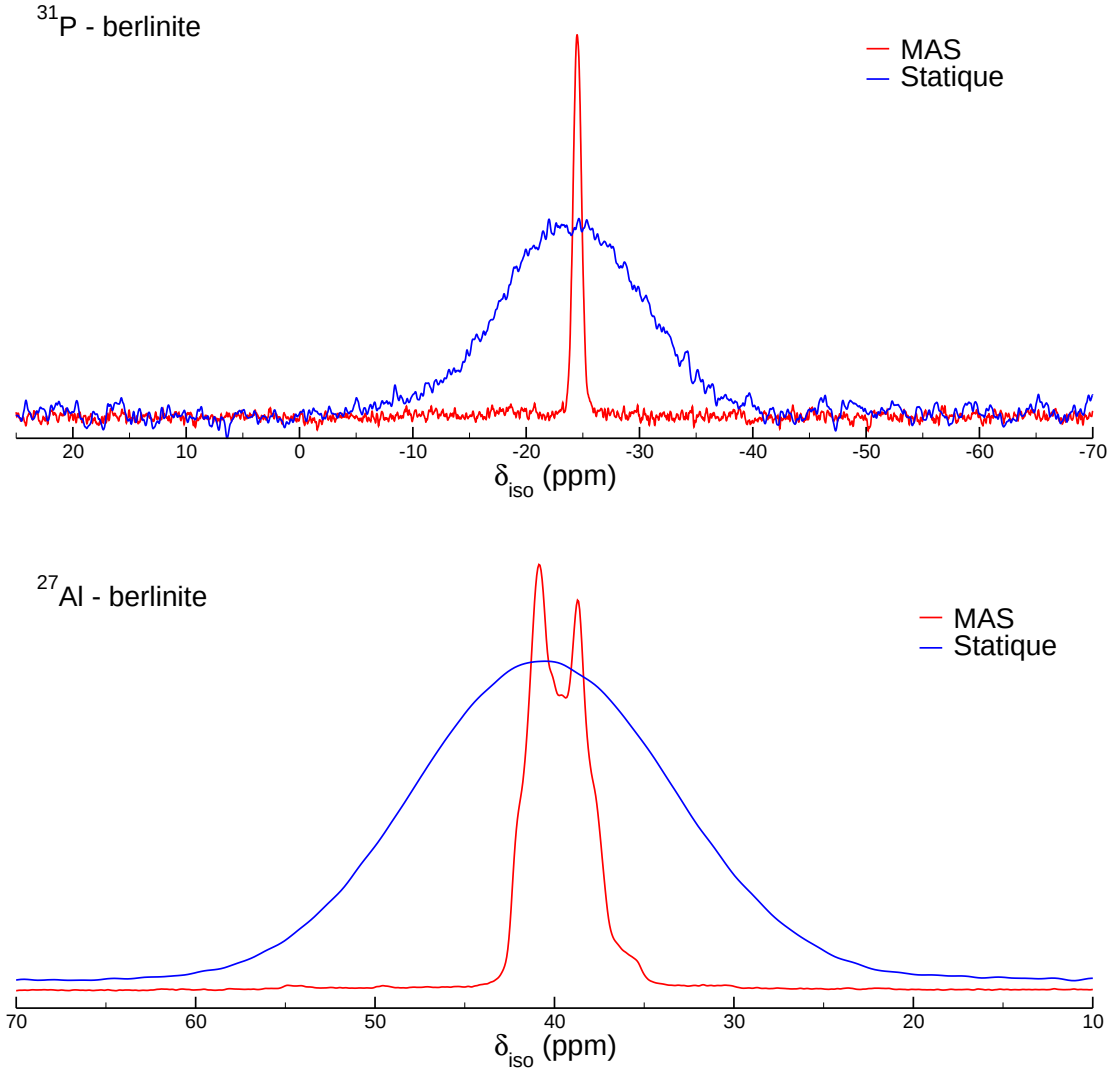

Figure 2.11 – Spectres RMN statiques et MAS des noyaux ^{27}Al et ^{31}P mesurés dans la berlinite à un champ magnétique de $\mathbf{B}_0 = 16.3$ T. Les champs radiofréquences sont tels que $\nu(^{27}\text{Al}) = 182.3$ MHz et $\nu(^{31}\text{P}) = 283.4$ MHz. Les spectres statiques ont été enregistrés à l'aide d'une séquence d'écho : $\theta - t - 2\theta$. La vitesse de rotation des spectres MAS est de 20 kHz.

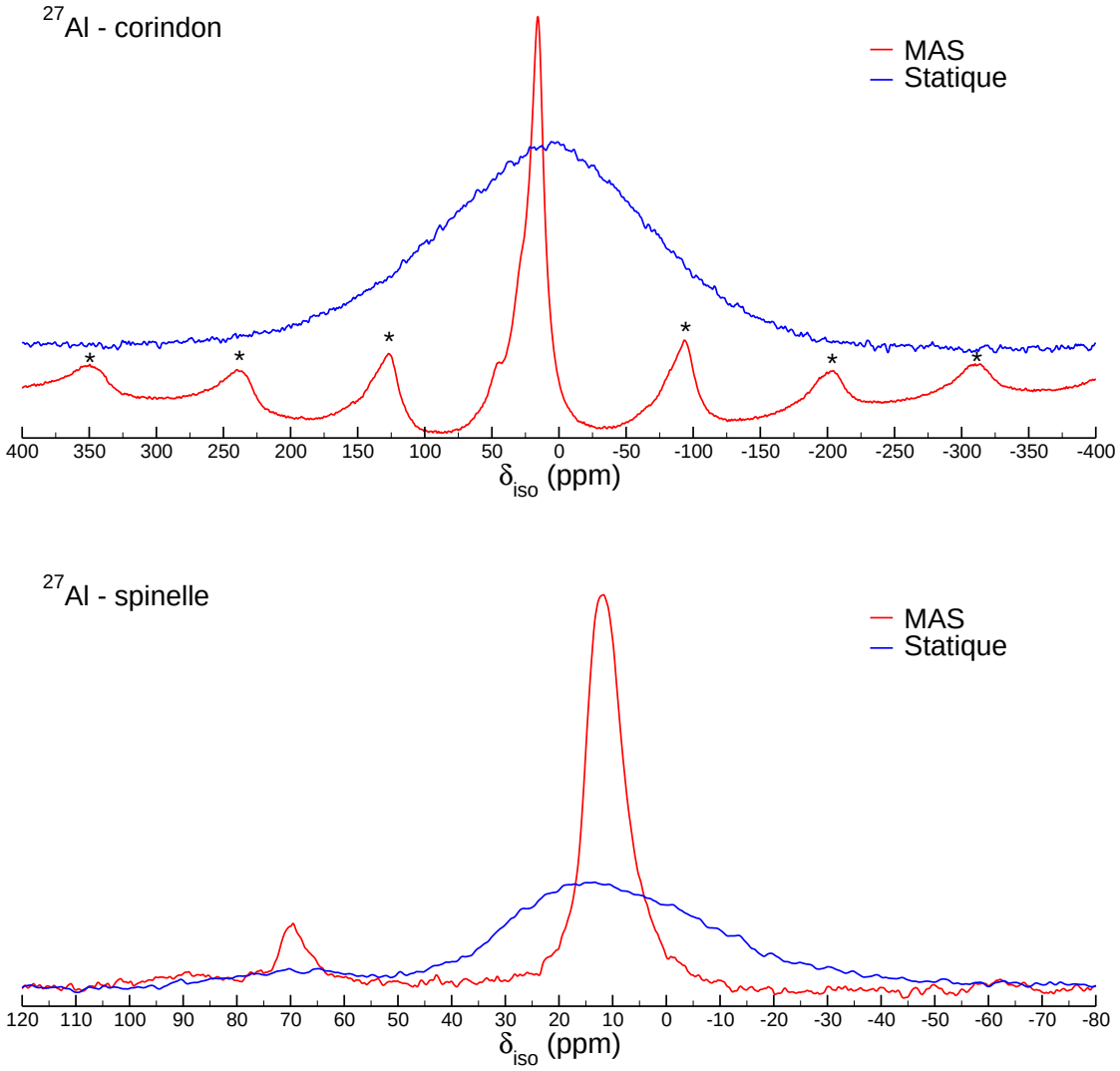

Figure 2.12 – Spectres RMN statiques et MAS des noyaux ^{27}Al dans le corindon et le spinelle à un champ magnétique de $\mathbf{B}_0 = 16.3$ T (spectromètre 700 MHz). La vitesse de rotation des spectres MAS est de 20 kHz et les bandes de rotation sont indiquées par un symbole $*$.

2.4.3 Expériences RMN ^{27}Al statique en température

La Fig. 2.13(a) présente les spectres RMN de ^{27}Al dans la berlinite, mesurés en mode statique de 300 à 800 K. Premièrement, on remarque que la loi de Curie est respectée, à savoir que l'intensité du pic de résonance diminue exponentiellement avec la température. Le signal Al[6] observable provient des céramiques utilisées pour isoler thermiquement la sonde. Compte tenu de la présence d'un signal de sonde dans la région Al[6], nous avons renoncé à enregistrer le spectre ^{27}Al du spinelle en température pour l'instant.

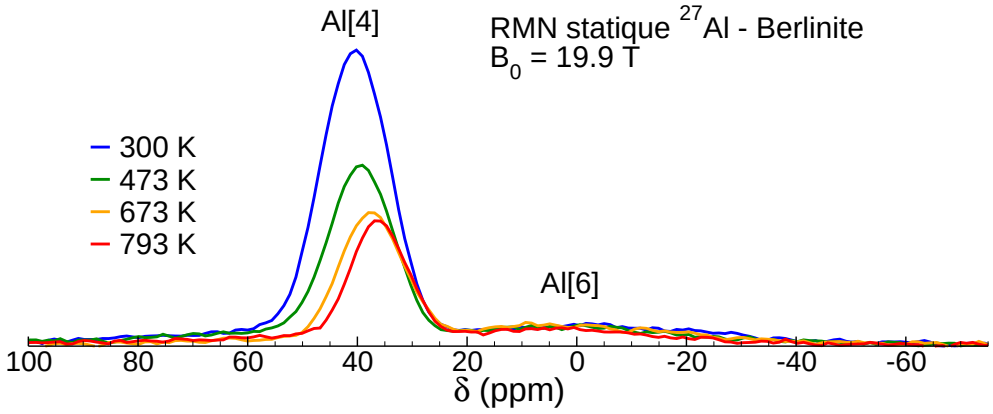

Figure 2.13 – Mesures RMN de ^{27}Al, en mode statique, dans la berlinite, pour une temperature variant de 300 à 800 K. Le champ est $\mathbf{B}_0 = 19.9$ T et $\nu(^{27}\text{Al}) = 221.6$ MHz Une séquence d'écho $\theta - t - 2\theta$ a été utilisée avec un temps de cyclage de 60 s. Le signal de ^{27}Al dans la berlinite est noté Al[4]. Le signal Al[6] correspond au signal de sonde.

2.5 Conclusion

En considérant la littérature et nos mesures, nous disposons, dans le cadre de notre étude en température, des données expérimentales suivantes :

- MgO : XANES (seuil K de Mg) et RMN (^{25}Mg et ^{17}O)
- $MgAl_2O_4$: XANES (seuil K de Mg)
- α-Al_2O_3 : XANES (seuil K de Al)
- α-$AlPO_4$: XANES (seuil K de Al), RMN (^{27}Al)
- SiO_2 stishovite et quartz α : XANES (seuil K de Si)

Ces données seront cruciales, en particulier celles de MgO, pour valider la modèle théorique que nous avons développé dans le cadre de cette thèse et que nous détaillons dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Calcul des spectres XANES et paramètres RMN incluant les fluctuations thermiques quantiques

The most practicle solution is a good theory

Albert Einstein

Résumé Dans ce chapitre, nous présentons une méthode simulant l'impact des vibrations en spectroscopies XANES et RMN par une moyenne vibrationnelle, laquelle permet d'évaluer la valeur d'une observable dépendant uniquement des positions atomiques. Dans le cadre des approximations de Born-Oppenheimer et quasiharmonique, il s'agit de générer des configurations atomiques respectant la statistique quantique à température finie. Dans chacune des configurations obtenues pour une température donnée, les spectres XANES et paramètres RMN sont calculés et moyennés afin de modéliser l'impact des vibrations. Cette méthode est parfaitement valable dans le cas des tenseurs d'écrantage magnétique et de gradient de champ électrique. En revanche, aucune justification mathématique de la validité de cette méthode en XANES n'existe dans la littérature. Ainsi, une part importante de ce chapitre consistera en la dérivation originale d'une expression rigoureuse de la section efficace XANES prenant en compte la dynamique des noyaux atomiques. Pour la première fois, la validité de la moyenne vibrationnelle en XANES est justifiée, à condition de négliger l'énergie cinétique des noyaux atomiques. En outre, nous donnons l'expression des termes de correction de cette approximation. Par ailleurs, les protocoles de calculs XANES et RMN, dans le cadre de Quantum ESPRESSO sont détaillées dans ce chapitre.

Sommaire

3.1 Problème à N-corps dans les solides 43

3.2 Approximation de Born-Oppenheimer 44

3.3 Structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité 46
3.3.1 Double théorème de Hohenberg-Kohn (1964) 48
3.3.2 Équations de Kohn-Sham (1965) 49
3.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation 50
3.4 Dynamique des noyaux atomiques par la méthode de la réponse linéaire 51
3.4.1 Approximation harmonique 52
3.4.2 Réponse linéaire et théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité 54
3.5 Génération des configurations nucléaires stochastiques quasiharmoniques 56
3.5.1 Approximation quasiharmonique 56
3.5.2 Densité de probabilité quasiharmonique 57
3.5.3 Implémentation 59
3.6 Prise en compte des vibrations dans la section efficace d'absorption X 64
3.6.1 Section efficace XANES au premier ordre en G_0 67
3.6.2 Section efficace XANES au second ordre en G_0 68
3.6.3 Modélisation du XANES dans une approche pseudopotentielle 71
3.6.4 Protocole de calcul 73
3.7 Modélisation de la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire dans les solides 74
3.7.1 Écrantage magnétique 76
3.7.2 Gradient de champ électrique 78
3.7.3 Prise en compte des vibrations 80
3.7.4 Protocole de calcul 80

3.1 Problème à N-corps dans les solides

Un cristal peut être considéré comme un système de N_e électrons, de vecteurs positions $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}\}$, interagissant dans le potentiel créé par un réseau cristallin de N noyaux atomiques de vecteurs positions $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N\}$. L'évolution d'un système quantique est régie par son opérateur énergie : l'hamiltonien total du système H_{tot}. En l'absence de champs externes, H_{tot} se décompose ainsi :

$$H_{\text{tot}} = T_N + T_e + V_e + V_{e-N} + V_N. \tag{3.1}$$

Dans l'Éq. (3.1), les opérateurs d'énergies cinétiques nucléaire et électronique sont notés, respectivement, T_N et T_e et s'expriment

$$T_N = \sum_{I=1}^{N} \frac{(\mathbf{P}_I)^2}{2M_I}, \tag{3.2}$$

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{(\mathbf{p}_i)^2}{2m}, \tag{3.3}$$

où $\mathbf{P}_I$ et $\mathbf{p}_i$ sont les impulsions respectives du noyau I, de masse M_I et de l'électron i, de masse m. L'Éq. (3.1) introduit aussi les potentiels d'interaction Coulombienne entre les électrons,

$$V_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \ , \tag{3.4}$$

entre les noyaux,

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \ , \tag{3.5}$$

et entre électrons et noyaux,

$$V_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N} \frac{-Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \ . \tag{3.6}$$

Dans les Éqs. (3.4) à (3.6), on a posé $e = |q| / \sqrt{4\pi\varepsilon_0}$, q étant la charge de l'électron ($q < 0$) et Z_I le numéro atomique du noyau I. Dans la suite, on va utiliser les variables collectives

$$\bar{\mathbf{r}} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}\}, \tag{3.7}$$

$$\overline{\mathbf{R}} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N\}. \tag{3.8}$$

Les états stationnaires du cristal sont décrits par les solutions $\Psi(\bar{\mathbf{r}}, \overline{\mathbf{R}})$ de l'équa-

tion de Schrödinger suivante,

$$H_{\text{tot}}\Psi(\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}) = E_{\text{tot}}\Psi(\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}), \tag{3.9}$$

où E_{tot} et $\Psi(\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}})$ sont, respectivement, l'énergie propre et la fonction propre de l'hamiltonien total du cristal.

De ce fait, toutes les propriétés électroniques (densité d'états électroniques, bande interdite, *etc.*) et nucléaires (modes de vibration du cristal, *etc.*) d'un cristal peuvent être déduites de la résolution de l'Éq. (3.9). La résolution de ce problème est fondamental en physique de la matière condensée. Dans la suite, nous présenterons les approximations et méthodes utilisées pour la résolution de ce problème. En particulier, il sera question de l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de la fonctionnelle de la densité et son extension au calcul des propriétés dynamiques du cristal : la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité.

3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Étant donné le grand nombre de particules (N noyaux et N_e électrons), et de variables, l'Éq. (3.9) est difficilement solvable même à l'aide des moyens numériques modernes. Il est nécessaire de formuler des approximations afin de simplifier le problème posé. En ce sens, étant donné que le rapport de masse entre l'électron et le proton est de l'ordre de 1/1836, la masse de l'électron est négligeable par rapport à celle d'un noyau. La vitesse de l'électron est donc environ 1000 fois plus grande que celle du noyau. De ce fait, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel correspondant à une configuration atomique $\overline{\mathbf{R}}$ fixe. Ainsi, pour étudier la dynamique d'un cristal, il est possible de considérer que les électrons réagissent instantanément au mouvement des noyaux atomiques. Cette hypothèse est l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [172, 173], qui permet d'exprimer la fonction d'onde totale $\Psi(\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}})$ comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire $\chi(\overline{\mathbf{R}})$, dépendant uniquement de $\overline{\mathbf{R}}$ et d'une fonction d'onde électronique $\psi(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})$, dépendant explicitement de $\bar{\mathbf{r}}$ et paramétriquement de $\overline{\mathbf{R}}$, de sorte que

$$\Psi_n^j(\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}) = \chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) \tag{3.10}$$

où, n est le nombre électronique quantique et j indexe les niveaux vibrationnels.

Il est désormais possible de décomposer H_{tot} comme suit,

$$H_{\text{tot}} = T_N + H_e, \tag{3.1 bis}$$

afin de définir H_e l'hamiltonien électronique dans l'approximation BO, tel que

$$H_e = T_e + V_e + V_{e-N} + V_N. \tag{3.11}$$

Il est important de noter que V_N, le potentiel de répulsion nucléaire (Éq. 3.5), est un terme dépendant uniquement de $\overline{\mathbf{R}}$ et, de ce fait, constant pour une configuration structurale donnée. Il en résulte que, dans l'approximation BO, l'hamiltonien électronique H_e dépend explicitement de $\overline{\mathbf{r}}$ et est défini de façon unique pour chaque configuration. L'hamiltonien électronique est donc paramétré par $\overline{\mathbf{R}}$. Ainsi, d'une part, les fonctions d'ondes électroniques $\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})$ sont solutions de l'équation de Schrödinger suivante

$$H_e \psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) = \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})\, \psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}), \tag{3.12}$$

où les valeurs propres $\varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})$ de H_e sont les surfaces d'énergie de Born-Oppenheimer du système de N_e électrons interagissant dans le potentiel créé par le réseau fixe de N noyaux dans la configuration $\overline{\mathbf{R}}$. D'autre part, les fonctions d'ondes nucléaires $\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})$ sont solutions de l'équation de Schrödinger suivante

$$\left(T_N + \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})\right) \chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}) = E_n^j\ \chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}), \tag{3.13}$$

où E_n^j est l'énergie du système total composé des noyaux et des électrons. Les équations de Schrödinger (Éqs. 3.12 et 3.13) soulignent le fait que les ensembles des fonctions d'onde $\{\psi_n\}$ et $\{\chi_n\}$ forment, respectivement, une base de vecteurs propres pour les opérateurs H_e et $\left(T_N + \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})\right)$. De ce fait, nous pouvons écrire les relations de fermeture suivantes,

$$\sum_n \psi_n^*(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\overline{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}) = \delta(\overline{\mathbf{r}} - \overline{\mathbf{r}}');\forall \mathbf{R}, \tag{3.14}$$

$$\sum_j \chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}') = \delta(\overline{\mathbf{R}} - \overline{\mathbf{R}}');\forall n, \tag{3.15}$$

où δ est la distribution de Dirac.

L'approximation BO permet de découpler les problèmes électroniques et nucléaires et de les traiter indépendamment. Ainsi, les propriétés électroniques du cristal sont déduites de l'Éq. (3.12), tandis que la dynamique du réseau cristallin est décrite par l'Éq. (3.13).

3.3 Structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans l'approximation BO, le problème électronique se résume désormais à

$$(T_e + V_e + V_{e-N})\,\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) = \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})\,\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}). \tag{3.12 bis}$$

Il est à noter que puisque la configuration des noyaux atomiques a été fixée, ici à l'équilibre, le potentiel répulsif nucléaire V_N est constant et ce terme ne sera pas considéré dans la suite. De ce fait, il ne reste plus que N_e particules à traiter. Pour un solide, ce problème reste insoluble directement, même avec les capacités de calcul numérique moderne, et des approximations supplémentaires sont nécessaires. Le réseau cristallin étant fixe, le terme V_{e-N} (Éq. 3.6) est une somme de potentiels externes monoélectroniques,

$$V_{e-N} = \sum_{i=1}^{N_e} V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \tag{3.16}$$

$$V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{I=1}^{N} \frac{-Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \tag{3.17}$$

En revanche, le traitement du terme V_e (Éq. 3.4) est plus complexe car il représente l'interaction Coulombienne entre tous les N_e électrons du cristal.

Néanmoins, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique (Éq. 3.12 bis) dans le cas d'un système fictif d'électrons indépendants. Ce dernier admet pour hamiltonien

$$H_{\text{mono}} = \sum_{i=1}^{N_e} \underbrace{T_e^i + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)}_{H_i}, \tag{3.18}$$

de sorte que,

$$H_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \tag{3.19}$$

où H_i est l'hamiltonien monoélectronique associé au $i$ème électron dont la fonction propre monoélectronique ϕ_i a pour énergie ε_i. Ainsi, on considère désormais un système de N_e équations de Schrödinger monoélectroniques couplées. Ce nouveau problème est beaucoup plus abordable car la fonction d'onde électronique ψ_n solution de $H_e \psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) = \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})$ peut être décrite par un déterminant de Slater

des orbitales monoélectroniques ϕ_i obtenues à l'Éq. (3.19)[174]

$$\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \phi_2(\mathbf{r}_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix}. \tag{3.20}$$

On sait donc résoudre un système d'électrons indépendants. Il s'agit désormais de tenir compte de la répulsion électronique à l'aide d'une approche de champ moyen.

Généralement, les méthodes de champ moyen permettent d'appréhender un problème multiélectronique en substituant au véritable potentiel de répulsion électronique un potentiel efficace V_{eff} tel que

$$H_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(T_e^i + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V_{\text{eff}}^i \right). \tag{3.21}$$

Cette formulation présente comme principal intérêt d'admettre pour solution des déterminants de Slater (Éq. 3.20) et de pouvoir être résolue de manière autocohérente :

$$\left(T_e^i + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V_{\text{eff}}^i \right) \phi_i^{\text{eff}} = \varepsilon_i^{\text{eff}} \phi_i^{\text{eff}}. \tag{3.22}$$

Les principales méthodes de résolution de l'Éq. (3.22), basées sur le développement de la fonction d'onde multiélectronique en déterminants de Slater, sont les méthodes de Hartree, Hartree-Fock et de Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La relation entre les hamiltoniens mono et multiélectroniques est donnée par

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \underbrace{\left(T_e^i + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right)}_{mono} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{multi}, \tag{3.23}$$

où on remarque explicitement l'influence de V_e. Cependant, lorsque la fonction d'onde est décomposée en un produit d'orbitales monoélectroniques, l'énergie d'interaction électronique est donnée par [175]

$$E_{\text{H}} = e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \, \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{3.24}$$

où la densité électronique ρ du système s'exprime à partir des orbitales comme

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i|^2 . \tag{3.25}$$

Le terme E_{H} proposé à l'Éq. (3.24) est l'énergie de Hartree. Bien que E_{H} constitue une partie non négligeable de V_e, il contient l'interaction de l'électron avec lui même. De plus, les fonctions d'onde produites par ce potentiel ne sont pas antisymétriques et ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli s'appliquant aux fermions que sont les électrons.

Une alternative est la célèbre méthode de Hartree-Fock (HF) qui respecte le principe d'exclusion via l'introduction d'un terme d'échange mais ne prend pas en compte la corrélation des spins [176].

Parmi les méthodes de résolution du problème électronique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est très populaire, et ce depuis plus de 50 ans [1–3, 177, 178]. Au premier abord la théorie de la fonctionnelle de la densité semble très similaire à la méthode HF [179], cependant la DFT repose sur une subtilité cruciale : le potentiel efficace V_{eff} est choisi tel qu'il produise l'*exacte* densité électronique du système. Comment cela est-il possible ?

3.3.1 Double théorème de Hohenberg-Kohn (1964)

Les principes fondateurs de la DFT moderne ont été énoncés en 1964 par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, sous la forme du double théorème HK :

Théorème 1 : La densité électronique du système de N_e électrons dans son état fondamental, non dégénéré, détermine de manière unique et à une constante près, le potentiel et toutes les propriétés du système [177].

Théorème 2 : Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe qui s'écrit :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_e[\rho] \tag{3.26}$$

avec $\int d\mathbf{r}\ \rho(\mathbf{r}) = N_e$. Cette fonctionnelle décrit l'énergie du système de sorte que

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r}\ V^{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \tag{3.27}$$

soit minimisée par la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental du système. La valeur minimale de $E[\rho]$ est l'énergie fondamentale du système $E[\rho_0] \equiv E_0$.

Cette théorie exacte permet de retrouver toutes les propriétés électroniques du système à condition de connaître la fonctionnelle de la densité $F[\rho] = T[\rho] + V_e[\rho]$. Or, on ne sait pas exprimer V_e et on se retrouve à notre point de départ. C'est à ce stade qu'intervient Lu J. Sham.

3.3.2 Équations de Kohn-Sham (1965)

Walter Kohn et Lu J. Sham ont développé une théorie sur la base du double théorème HK. En effet, puisque le théorème HK est valide pour tout système de N_e électrons, il peut s'appliquer à un ensemble fictif de N_e électrons indépendants tels que $V_e = 0$. L'idée de Kohn et Sham est qu'il existe un potentiel externe $V^{KS}(\mathbf{r})$ correspondant à ce système fictif d'électrons indépendants qui produit la même densité électronique fondamentale que le système électronique réel [178]. Cette brillante idée souffre cependant d'un écueil majeur : comment déterminer le potentiel de Kohn-Sham $V^{KS}(\mathbf{r})$?

Le système électronique fictif KS est régi par l'équation de Schrödinger suivante

$$H^{KS}\phi_s^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_s^{KS}(\mathbf{r})\phi_s^{KS}(\mathbf{r}) \tag{3.28}$$

où l'hamiltonien de Kohn-Sham est défini par

$$H^{KS} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V^{KS}(\mathbf{r}), \tag{3.29}$$

où $\phi_s^{KS}(\mathbf{r})$ et $\varepsilon_s^{KS}(\mathbf{r})$ sont, respectivement, les orbitales et énergies monoélectroniques. Dans ce contexte, l'énergie cinétique s'écrit

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N_e}\int d\mathbf{r}\ \phi_i^{KS}(\mathbf{r})^*\nabla^2\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \tag{3.30}$$

et la densité électronique est donnée par

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e}\left|\phi_i^{KS}\right|^2. \tag{3.31}$$

L'énergie du système électronique réel peut être déduite du système fictif à partir

de la fonctionnelle $F[\rho]$ définie à l'Éq. (3.27). Ainsi,

$$F[\rho] = T[\rho] + V_e[\rho] = T_s[\rho] + V_e[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]). \tag{3.32}$$

En considérant la contribution de Hartree dans la répulsion électronique (Éq. 3.24), on arrive au résultat

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_{\mathrm{H}}[\rho] + \underbrace{(T[\rho] - T_s[\rho] + V_e[\rho] - E_{\mathrm{H}}[\rho])}_{E_{xc}[\rho]}. \tag{3.33}$$

On introduit ainsi $E_{xc}[\rho]$, la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui contient toutes les informations que l'on ne sait pas calculer directement. De fait, l'Éq. (3.27) nous permet de déduire l'énergie fondamentale du système simplement en minimisant la fonctionnelle suivante :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\mathrm{H}}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d\mathbf{r}\ V^{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \tag{3.34}$$

où seul le terme d'échange-corrélation reste à expliciter.

3.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Toutes les informations manquantes sont contenues dans la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ définie à l'Éq. (3.34). Cependant, il n'est pas possible de la déterminer analytiquement. Il faut donc effectuer une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Nous allons maintenant présenter deux approximations populaires en physique du solide.

L'approximation de la densité locale (LDA) fournit la fonctionnelle la plus simple :

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r}\ f_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\,\rho(\mathbf{r}), \tag{3.35}$$

où f_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz homogène d'électrons de densité de charge $\rho(\mathbf{r})$. De ce fait, la LDA est une théorie exacte dans le cas du gaz homogène d'électrons [180]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) ajoute un terme supplémentaire à la LDA en prenant en compte le gradient de la densité,

$$E_{xc}^{\mathrm{GGA}}[\rho] = \int d\mathbf{r}\ f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))\,\rho(\mathbf{r}). \tag{3.36}$$

Cette dernière méthode est, en ce moment, la plus populaire chez les physiciens du solide. Les résultats présents dans ce manuscrit ont été obtenus à l'aide de l'implé-

mentation de la GGA par Perdew, Burke et Ernzerhof [181].

3.4 Dynamique des noyaux atomiques par la méthode de la réponse linéaire

Nous avons montré précédemment comment résoudre le problème électronique dans le cadre de l'approximation BO et de la DFT. Maintenant revenons au problème nucléaire. L'équation de Schrödinger caractérisant la dynamique des noyaux atomiques (Éq. 3.13) a déjà été écrite dans un cadre général. Dans la pratique, on considère uniquement la surface d'énergie fondamentale $\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})$, ainsi l'équation de Schrödinger à résoudre est

$$\left(T_N + \varepsilon(\overline{\mathbf{R}})\right)\chi(\overline{\mathbf{R}}) = E_{\text{tot}}\chi(\overline{\mathbf{R}}). \tag{3.13 bis}$$

Pour ne pas alourdir les notations, les niveaux vibrationnels j, de la fonction d'onde nucléaire, sont omis. Les vibrations du réseau cristallin engendrent des déplacements atomiques, $\overline{\mathbf{u}} = \{\mathbf{u}_I\}_{I=1\ldots N}$, décrits par

$$\mathbf{u}_I = \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I^{(\text{eq})} \tag{3.37}$$

où $\mathbf{u}_I$ est le vecteur déplacement du noyau I par rapport à la position d'équilibre, $\mathbf{R}_I^{(\text{eq})}$. Dans le repère cartésien, où les directions sont indexées par $\alpha = \{x,y,z\}$, on peut alors effectuer le développement de Taylor suivant, jusqu'à l'ordre p

$$\begin{aligned}\varepsilon(\overline{\mathbf{R}}) = \varepsilon(\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}) + \sum_{I=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3}\left.\frac{\partial\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u_I^\alpha}\right|_{\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}} u_I^\alpha + \frac{1}{2}\sum_{I,J}^{N}\sum_{\alpha,\alpha'}^{3} u_I^\alpha \left.\frac{\partial^2\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^{\alpha'}}\right|_{\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}} u_J^{\alpha'} \\ + \cdots + \frac{1}{p!}\sum_{I_1\ldots I_p}\sum_{\alpha_1\ldots\alpha_p}\left.\frac{\partial^p\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u_{I_1}^{\alpha_1}\ldots\partial u_{I_p}^{\alpha_p}}\right|_{\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}} \times u_{I_1}^{\alpha_1}\ldots u_{I_p}^{\alpha_p}.\end{aligned} \tag{3.38}$$

Pour éviter d'alourdir les calculs on va choisir une échelle d'énergie telle que $\varepsilon(\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})})$ soit nul. De plus, le terme du premier ordre disparaît car à l'équilibre les forces agissant sur chaque noyau s'annulent

$$F_I^\alpha = -\left.\frac{\partial\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial R_I^\alpha}\right|_{\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}} = -\left.\frac{\partial\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u_I^\alpha}\right|_{\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}} = 0. \tag{3.39}$$

L'hamiltonien total (Éq. 3.13 bis) du cristal peut donc s'écrire

$$H_{\text{tot}} = T_N + \frac{1}{2}\sum_{I,J}^{N}\sum_{\alpha,\alpha'}^{3} u_I^{\alpha}\left.\frac{\partial^2\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u_I^{\alpha}\partial u_J^{\alpha'}}\right|_{\overline{\mathbf{R}}^{(\text{eq})}} u_J^{\alpha'} + \ldots, \tag{3.40}$$

et puisqu'il n'agit que sur la partie nucléaire, $\chi(\overline{\mathbf{R}})$, il s'agit d'un hamiltonien nucléaire. Il est utile de remarquer, comme le montrent les Éqs. (3.4–3.6), que les composantes de H_{tot} dépendant explicitement de $\overline{\mathbf{R}}$, et donc intervenant dans le calcul des dérivées, sont V_N et V_{e-N}.

3.4.1 Approximation harmonique

L'expression de H_{tot} (Éq. 3.40) est assez simple. La partie cinétique peut être calculée sans trop de difficultés avec les moyens informatiques modernes. Cependant, le développement de la surface d'énergie de Born-Oppenheimer $\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})$ au delà du 3e ordre (Éq. 3.38) demeure gourmand en ressources informatiques. Néanmoins, dans le cas où les déplacements atomiques sont faibles par rapport aux distances interatomiques, il est raisonnable de limiter le développement de Taylor au second ordre, il s'agit de l'approximation harmonique [4, 182]. On introduit alors C, la matrice des constantes des forces interatomiques, dont les éléments sont définis par

$$C_{\alpha\alpha'}^{IJ} = \frac{\partial^2\varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u_I^{\alpha}\partial u_J^{\alpha'}}. \tag{3.41}$$

Ainsi, l'hamiltonien nucléaire exprimé dans l'approximation harmonique, $\mathscr{H} \equiv H_{\text{tot}}^{\text{harm}}$, s'écrit

$$\mathscr{H} = \sum_{I=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{(P_I^{\alpha})^2}{2M_I} + \frac{1}{2}\sum_{I,J}^{N}\sum_{\alpha,\alpha'}^{3} u_I^{\alpha} C_{\alpha\alpha'}^{IJ} u_J^{\alpha'}. \tag{3.42}$$

Les éléments de matrice de C sont reliés à ceux de la matrice dynamique D du système par la relation suivante

$$D_{\alpha\alpha'}^{IJ} = \frac{C_{\alpha\alpha'}^{IJ}}{\sqrt{M_I M_J}}. \tag{3.43}$$

En diagonalisant D selon

$$\sum_{J=1}^{N}\sum_{\alpha'=1}^{3}\frac{C_{\alpha\alpha'}^{IJ}}{\sqrt{M_I M_J}}\epsilon_{J\mu}^{\alpha'} = \varpi_{\mu}^2\epsilon_{I\mu}^{\alpha}, \tag{3.44}$$

on introduit les fréquences ϖ_μ et les vecteurs de polarisation $\epsilon^\alpha_{I\mu}$ pour chacun des modes de vibration μ. Il s'agit, respectivement, des fréquences et vecteurs propres de la matrice dynamique D.

Il est utile de réécrire l'Éq. (3.42) à l'aide des coordonnées normalisées q_μ et p_μ définies par

$$u^\alpha_I = \sum_{\mu=1}^{3N} \frac{1}{\sqrt{M_I}} \epsilon^\alpha_{I\mu} q_\mu, \tag{3.45}$$

$$P^\alpha_I = \sum_{\mu=1}^{3N} \sqrt{M_I} \epsilon^\alpha_{I\mu} p_\mu, \tag{3.46}$$

telles que

$$p_\mu = \dot{q}_\mu, \tag{3.47}$$

afin d'obtenir

$$\mathscr{H} = \sum_{\mu=1}^{3N} \mathscr{H}_\mu = \sum_{\mu=1}^{3N} \frac{1}{2} \left(p^2_\mu + \varpi^2_\mu q^2_\mu \right). \tag{3.48}$$

Ce calcul est détaillé dans le livre de Maradudin [183]. On remarque que $\mathscr{H}$ s'écrit comme la somme de $3N$ hamiltoniens décrivant des oscillateurs harmoniques indépendants. Les énergies propres E_μ de $\mathscr{H}_\mu$ sont celles d'un oscillateur harmonique de pulsation ϖ_μ [4, 182]

$$E_\mu = \hbar \varpi_\mu \left(n_\mu + \frac{1}{2} \right), \tag{3.49}$$

où n_μ, le nombre d'occupation du mode μ, est un entier non nul tel que

$$\sum_{\mu=1}^{3N} n_\mu = N. \tag{3.50}$$

Puisque les phonons sont des bosons, n_μ peut prendre la valeur de tout entier naturel positif tant que la condition de l'Éq. (3.50) est respectée.

Les fonctions propres de $\mathscr{H}$ sont les solutions d'un oscillateur harmonique quantique. Les niveaux vibrationnels sont indexés par j et, en coordonnées normalisées, $\Xi^j(q_\mu)$, la fonction d'onde du niveau vibrationnel j, est associée à H_j le polynôme d'Hermite d'ordre j et s'exprime selon [184]

$$\Xi^j(q_\mu) = \left(\frac{\varpi_\mu}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^j j!}} H_j(q_\mu) \exp\left[-\left(\frac{\varpi_\mu}{2\hbar} \right) q^2_\mu \right]. \tag{3.51}$$

De ce fait, la $j$ème fonction d'onde vibrationnelle du cristal est donnée par le produit

des contributions de chaque mode de vibration μ

$$\chi^j(\overline{q}) = \prod_{\mu=1}^{3N} \Xi^j(q_\mu). \tag{3.52}$$

La probabilité de trouver le noyau à une valeur de q_μ est donnée par $\left|\chi^j(\overline{q})\right|^2$ et la largeur de la distribution dépend uniquement de la fréquence de vibration ϖ_μ.

3.4.2 Réponse linéaire et théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité

Le calcul direct de la matrice dynamique (Éq. 3.43) consiste à dériver à deux reprises l'énergie par rapport aux déplacements atomiques. Cette démarche est très coûteuse en temps de calcul et il existe des alternatives plus efficaces en terme de ressources informatiques. Effectivement, les Éqs. (3.39) et (3.41) introduites dans la Section 3.4.1 permettent de calculer la géométrie d'équilibre et les propriétés vibrationnelles d'un cristal à partir des dérivées premières et secondes de la surface d'énergie. Pour calculer la dérivée première, les forces interatomiques, on utilise le théorème d'Hellmann-Feynman [185, 186] qui, dans ce cas, s'écrit

$$F_I^\alpha = -\frac{\partial V_N}{\partial R_I^\alpha} - \int d\mathbf{r}\ \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{e-N}}{\partial R_I^\alpha}. \tag{3.53}$$

La dérivée seconde représentant la matrice des constantes de forces interatomiques est obtenue en dérivant à nouveau l'expression précédente par rapport aux coordonnées des noyaux

$$\frac{\partial^2 \varepsilon(\overline{\mathbf{R}})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^{\alpha'}} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^{\alpha'}}, \tag{3.54}$$

$$= \frac{\partial^2 V_{e-N}}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^{\alpha'}} + \int d\mathbf{r}\ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial R_I^\alpha} \frac{\partial V_{e-N}}{\partial R_J^{\alpha'}} + \int d\mathbf{r}\ \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{e-N}}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^{\alpha'}}. \tag{3.55}$$

Dans la suite, la notation $\nabla = (\partial/\partial X, \partial/\partial Y, \partial/\partial Z)$ sera utilisée pour exprimer une dérivée par rapport aux coordonnées nucléaires.

La forme de l'Éq. (3.55) nous renseigne sur le fait que le calcul des propriétés dynamiques d'un cristal, dans le cadre de la DFT, nécessite la connaissance de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du cristal et de la réponse linéaire de la densité à une perturbation (distorsion) du réseau cristallin $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Le concept de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle densité ou DFPT [187, 188] est de déterminer la

réponse linéaire de la densité lorsque les noyaux atomiques se déplacent par rapport à leurs positions d'équilibre. Ainsi, il s'agit de développer au premier ordre l'hamiltonien de Kohn-Sham, ses fonctions et énergies propres et la densité électronique de la sorte :

$$H^{KS} \rightarrow H^{KS} + \nabla H^{KS} \tag{3.56}$$

$$\phi_n \rightarrow \phi_n + \nabla \phi_n \tag{3.57}$$

$$\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_n + \nabla \varepsilon_n \tag{3.58}$$

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) + \nabla \rho(\mathbf{r}) \tag{3.59}$$

Dans le cadre de la DFT, la densité électronique est définie par l'Éq. (3.31), on en déduit la réponse linéaire

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) = 2\ \Re\mathrm{e} \sum_{n=1}^{N_e} \phi_n^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_n(\mathbf{r}). \tag{3.60}$$

La théorie des perturbations au premier ordre permet de calculer la réponse linéaire via l'équation de Sternheimer [189]

$$\left(H^{KS} - \varepsilon_n\right) \nabla \phi_n(\mathbf{r}) = -\left(\nabla V^{KS} - \nabla \varepsilon_n\right) \phi_n(\mathbf{r}). \tag{3.61}$$

La réponse linéaire du potentiel de Kohn-Sham est

$$\nabla V^{KS}(\mathbf{r}) = \nabla V_e(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \left[\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\right] \nabla \rho(\mathbf{r}'), \tag{3.62}$$

le calcul est détaillé dans l'Annexe B de la thèse de Ion Errea [190].

Les Éqs. (3.60–3.62) forment un ensemble d'équations auto-cohérentes pour le système perturbé en parfaite analogie avec les équations de Kohn-Sham de la DFT. La détermination de la réponse linéaire par la DFPT est beaucoup plus rapide que le calcul direct de la matrice dynamique. Dans ce manuscrit, il est uniquement question de cristaux isolants. Ce détail est important car l'Éq. (3.60) est valide uniquement en présence d'une bande interdite. Effectivement dans un métal, l'existence d'états électroniques au niveau de Fermi induit une variation de l'occupation électronique sous l'effet d'une perturbation. Ce problème est traité et résolu dans la Réf. [188].

3.5 Génération des configurations nucléaires stochastiques quasiharmoniques

3.5.1 Approximation quasiharmonique

Les vibrations du réseau induisent un mouvement collectif des noyaux atomiques, le cristal quitte donc sa configuration d'équilibre $\overline{\mathbf{R}}^{(\mathrm{eq})}$. L'hamiltonien harmonique nucléaire $\mathscr{H}$ (Éq. 3.48), obtenu dans la section précédente, décrit les vibrations mais on peut remarquer qu'il ne fait pas intervenir la température T du cristal. En effet, les phonons harmoniques sont indépendants de la température et ne rendent pas compte des phénomènes thermiques tels que la dilatation thermique. Les vibrations harmoniques sont parfaitement symétriques et ne peuvent donc pas induire un déplacement de la position d'équilibre d'un noyau. L'approximation quasiharmonique (QHA) permet de palier ce manquement à l'aide d'arguments thermodynamiques quantiques. Par analogie au modèle du gaz homogène d'électrons, la QHA est un modèle de gaz de phonons, c'est-à-dire que les phonons n'interagissent pas. De plus, les fréquences de vibrations dépendent du volume du système mais pas de la température. Ainsi, on intègre le paramètre température en calculant l'énergie au volume correspondant à une température T donnée. Dans la suite, le terme $E_\mu(T)$ désigne l'énergie du mode phonon μ à la température T exprimé dans le cadre de la QHA.

Dans la QHA, puisque les modes sont indépendants, l'énergie totale $E_{\mathrm{tot}} = \sum_\mu^{3N} E_\mu(T)$ du cristal s'obtient à partir de la fonction de partition du système $Z = \prod_\mu^{3N} z_\mu$. La contribution du mode normal μ à la fonction de partition est

$$z_\mu = e^{-\beta E_\mu}, \tag{3.63}$$

avec $\beta = 1/k_B T$. En remplaçant E_μ par l'expression introduite à l'Éq. (3.49), puis en sommant sur toutes les valeurs possibles de n_μ on obtient

$$z_\mu = e^{-\frac{\beta\hbar\varpi_\mu}{2}} \sum_{n_\mu=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\varpi_\mu n_\mu}. \tag{3.64}$$

Il apparait alors une somme de série géométrique du type $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$, il en résulte que

$$z_\mu = e^{-\frac{\beta\hbar\varpi_\mu}{2}} \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\varpi_\mu}} = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{\beta\hbar\varpi_\mu}{2}\right)}. \tag{3.65}$$

Les propriétés de la fonction de partition z_μ permettent de déduire l'énergie propre

$E_\mu(T)$ de chaque mode de vibration, à température finie [191]

$$E_\mu(T) = -\frac{1}{z_\mu}\frac{\partial z_\mu}{\partial \beta}. \tag{3.66}$$

Ainsi, l'expression de l'énergie propre $E_\mu(T)$ du mode μ est

$$E_\mu(T) = \hbar\varpi_\mu \left(n_B(\varpi_\mu, T) + \frac{1}{2} \right), \tag{3.67}$$

où $n_B(\varpi_\mu, T)$ est la fonction de distribution de Planck, ou distribution de Bose-Einstein [192]

$$n_B(\varpi_\mu, T) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\varpi_\mu} - 1}, \tag{3.68}$$

Dans l'Éq. (3.67), l'énergie E_μ est explicitement fonction de la température via $\beta = 1/k_B T$. De plus, cette distribution confirme que les phonons (au même titre que les photons) sont des bosons, c'est-à-dire, des particules de spin entier. Pour finir, en explicitant $n_B(\varpi_\mu, T)$ dans l'Éq. (3.67), l'énergie propre du mode de vibration μ, dans la QHA est donnée analytiquement par

$$E_\mu(T) = \frac{\hbar\varpi_\mu}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\varpi_\mu}{2} \right). \tag{3.69}$$

La QHA permet ainsi de rendre compte de la dilatation thermique d'un cristal. En revanche, elle ne décrit pas les interactions entre phonons car ce modèle les considère comme indépendants.

3.5.2 Densité de probabilité quasiharmonique

Nous nous intéressons aux vibrations générées à une température T finie, comme si le cristal était plongé dans un thermostat. Rappelons qu'un cristal est un système fermé (le nombre de noyaux ne varie pas). À la température T, les noyaux atomiques subissent une agitation thermique rapide dictée par les modes propres de vibration du réseau cristallin, les phonons. Ainsi, si on prend des clichés à intervalles successifs t_i, on observera une succession de configurations $\overline{\mathbf{R}}(t_1)$, $\overline{\mathbf{R}}(t_2)$, *etc.* Pour résumer, on doit traiter un système à température fixe, de taille constante et qui passe d'un état microscopique à un autre. En physique statistique, on appelle cela un ensemble canonique [191]. La question posée ici est : quelle est la probabilité que le cristal soit dans la configuration $\overline{\mathbf{R}}$ à un instant donné ?

La densité de probabilité $P(\overline{\mathbf{R}},T)$ que le cristal soit trouvé dans la configuration $\overline{\mathbf{R}}$, à la température T s'exprime à partir de l'hamiltonien (quasi)harmonique [1] ionique $\mathscr{H}$ (Éq. 3.42) comme suit,

$$P(\overline{\mathbf{R}},T) = \frac{\langle\overline{\mathbf{R}}|\, e^{-\beta\mathscr{H}}\, |\overline{\mathbf{R}}\rangle}{\int d\overline{\mathbf{R}}'\, \langle\overline{\mathbf{R}}|\, e^{-\beta\mathscr{H}}\, |\overline{\mathbf{R}}\rangle} \tag{3.70}$$

avec $\beta = 1/k_B T$. Il faut remarquer que le calcul exact de $P(\overline{\mathbf{R}},T)$ est rendu possible car nous travaillons dans le cadre de l'approximation harmonique, où l'hamiltonien a été décomposé comme la somme de $3N$ hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques. Ainsi, $P(\overline{\mathbf{R}},T)$ s'écrit

$$P(\overline{\mathbf{R}},T) = A \exp\left(-\sum_{IJ\alpha\alpha'\mu} \frac{\sqrt{M_I M_J}}{2a_\mu^2} \epsilon_{I\mu}^{\alpha} \epsilon_{J\mu}^{\alpha'} u_I^{\alpha} u_J^{\alpha'}\right) \tag{3.71}$$

où A est une constante de normalisation. En coordonnées normalisées, $a_\mu = \langle q_\mu^2\rangle$, l'écart-type de la distribution $\overline{q}$, est couramment appelé la longueur normale du mode μ. Cette quantité est utilisée pour quantifier, de manière quantique, l'amplitude des vibrations en prenant en compte la température du cristal. Le théorème du viriel appliqué à un système quantique soumis à un potentiel harmonique [175] nous assure l'équipartition de l'énergie [2] telle que,

$$\langle\frac{p_\mu^2}{2}\rangle = \varpi_\mu{}^2 \langle\frac{q_\mu^2}{2}\rangle = \frac{E_\mu}{2} \tag{3.72}$$

et on en déduit le résultat suivant

$$\langle q_\mu^2\rangle = \frac{E_\mu}{\varpi_\mu^2}\ . \tag{3.73}$$

De ce fait, la longueur normale du mode μ peut être déduite de l'énergie $E_\mu(T)$, de sorte que

$$a_\mu^2 = \langle q_\mu^2\rangle = \frac{\hbar}{2\varpi_\mu} \coth\left(\frac{\beta\hbar\varpi_\mu}{2}\right). \tag{3.74}$$

On remarque que la longueur normale a_μ dépend à la fois de T et de ϖ_μ et contient donc les informations sur les vibrations thermiques quantiques.

L'utilisation des coordonnées normalisées définies aux Éqs. (3.45) et (3.46) per-

1. Dans la pratique, l'hamiltonien $\mathscr{H}$ est calculé soit dans le volume correspondant à l'énergie fondamentale en DFT, soit au volume correspondant à la température T. J'ai choisi la seconde option.

2. Soit un hamiltonien quelconque $H = T + V$ où le potentiel est tel que $V(x) \propto x^n$. Alors $2\langle T\rangle = n\langle V\rangle$. Il s'agit d'appliquer ce résultat à un potentiel harmonique (n=2).

met d'exprimer $P(\overline{\mathbf{R}}, T)$ en coordonnées normalisées $P(\overline{q})$. L'Éq. (3.48) autorise à découpler la distribution de probabilité normalisée en un produit de distributions individuelles, $p(q_\mu)$, tel que

$$P(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}) \quad = \quad \prod_{\mu=1}^{3N} p(q_\mu). \tag{3.75}$$

Ce résultat est particulièrement intéressant car, selon Maradudin [183], quel que soit μ, $p(q_\mu)$ est une fonction Gaussienne [193] exprimée dans le cadre de la loi normale [194] telle que

$$p(q_\mu) = \frac{1}{a_\mu \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{q_\mu^2}{2a_\mu^2}\right), \tag{3.76}$$

où l'on retrouve a_μ, la longueur normale du mode de vibration μ. Ainsi, dans le cadre de l'approximation quasiharmonique, en utilisant des coordonnées normalisées, la probabilité de trouver le système dans la configuration $\overline{q}$ est le produit de fonctions Gaussiennes dont la largeur dépend de la température et des modes de vibrations du système. De plus, il est à noter que toutes ces Gaussiennes sont centrées en $q_\mu = 0$ soit, quand $\mathbf{u}_I = \mathbf{0}$, selon Éq. (3.45). Elles sont donc toutes centrées sur les positions d'équilibre, $\overline{\mathbf{R}}^{(\mathrm{eq})}$.

3.5.3 Implémentation

a) État de l'art du code SSCHA : *Stochastic Self-Consistent Harmonic Approximation*

Dans cette thèse, pour générer les configurations atomiques dans le cadre de l'approximation quasiharmonique, j'ai utilisé le code SSCHA, développé par Errea *et al.* [195] pendant son postdoctorat à l'IMPMC. Ce code, basé sur l'approximation harmonique auto-cohérente, a été développé dans le but de calculer les corrections anharmoniques jusqu'au 4e ordre des propriétés dynamiques des solides, telles que la dispersion des phonons et l'énergie libre. Il permet de générer des structures aléatoires respectant la statistique quantique à température finie à partir des phonons (quasi)harmoniques et de minimiser l'énergie libre du cristal par rapport aux forces interatomiques. Cette méthode originale a été appliquée à l'étude de l'effet isotopique inverse observé dans les hybrides de palladium [196–198]. Le code SSCHA a également permis de révéler que sous pression extrême (200 GPa) H_2S est un supraconducteur fortement anharmonique, dont la température critique est $T_c = 203$ K [199], et de montrer comment les fluctuations quantiques se couplent aux ondes de

densité de charge dans 2H−NbSe [200]. Dans cette thèse, j'ai limité mon utilisation du code SSCHA à la génération de configurations atomiques quasiharmoniques correspondant à une température finie. Il est tout à fait possible de calculer les corrections anharmoniques dans le cas de systèmes fortement anharmoniques dont je reparlerai en conclusion de ce manuscrit.

Le développement du code SSCHA a été effectué à partir des outils programmés dans la suite de codes QUANTUM ESPRESSO [201], qui est un ensemble de programmes permettant le calcul des structures et des propriétés électroniques des solides. QUANTUM ESPRESSO s'appuie sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et utilisant des pseudopotentiels , une base d'onde planes et des conditions de bord périodiques.

Enfin, cette thèse présente la première application du code SSCHA à des oxydes isolants. En effet, l'utilisation du SSCHA s'est, jusqu'à maintenant, bornée aux métaux.

b) Calcul des phonons dans les isolants : LO-TO *splitting*

Pour créer les configurations atomiques, il faut d'abord calculer les modes propres de vibration du matériau étudié (Éq. 3.44). Pour inclure l'effet de la dilatation thermique, les phonons sont calculés dans le volume correspondant à la température $\boldsymbol{T}$. Le calcul des phonons est effectué avec le code PH, inclus dans QUANTUM ESPRESSO. Ce code est une implémentation de la DFPT, présentée dans la Section 3.4, dédiée au traitement des solides dans une approche périodique. L'espace réciproque est discrétisé par un maillage de points $\mathbf{q}$ de type Monkhorst-Pack [202] et la matrice dynamique $\boldsymbol{D}$ du solide (Éq. 3.43) est évaluée aux points de haute symétrie. Il faut savoir que les configurations atomiques générées sont des supercellules de taille commensurable avec le maillage en points $\mathbf{q}$.

Cependant, puisque les isolants sont des matériaux polaires, ils présentent un champ électrique macroscopique $\mathbf{E}$ fini et constant. L'existence d'un tel champ $\mathbf{E}$ est incompatible avec les conditions de bords périodiques. Les effets de cette particularité se manifestent en Γ ($\mathbf{q} \to \mathbf{0}$) lorsque l'on considère les interactions à longue portée. Concrètement, au centre de la zone de Brillouin Γ, la matrice des constantes de force interatomique $\boldsymbol{C}$ (Éq. 3.41) présente une partie non analytique dont la manifestation est la levée de dégénérescence des fréquences des phonons optiques longitudinaux et transverses ; on appelle ce phénomène le LO-TO *splitting*. De ce fait, la continuité du diagramme de dispersion est brisée et, lorsque $\mathbf{q}$ tend vers $\mathbf{0}$, les fréquences propres

ϖ_μ ne tendent pas vers les mêmes valeurs selon la direction empruntée dans la zone de Brillouin. Pour tenir compte de cet effet, et obtenir une dispersion des phonons réaliste, il faut calculer explicitement les tenseurs diélectriques et les charges efficaces de Born avec PH. Il convient de rappeler que le tenseur diélectrique $\hat{\epsilon}^\infty$ est déduit de la polarisation $\mathbf{P}$ du champ électrique $\mathbf{E}$, par la relation

$$\epsilon^\infty_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} + 4\pi \left.\frac{\partial P_\alpha}{\partial E_{\alpha'}}\right|_{\mathbf{u}_I(\mathbf{q}=\mathbf{0})=0} \tag{3.77}$$

et que les charges efficaces de Born, pour l'atome I, s'expriment

$$Z_I^{\star\alpha\alpha'} = \frac{\Omega}{e}\frac{\partial P_\alpha}{\partial \mathbf{u}_I^{\alpha'}(\mathbf{q}=\mathbf{0})}, \tag{3.78}$$

où Ω est le volume du cristal et e la charge élémentaire. Ainsi, la partie non analytique des constantes de forces est donnée par

$${}^{\mathrm{na}}C^{IJ} = \frac{4\pi}{\Omega}\frac{(\mathbf{q}\cdot\mathbf{Z}_I^\star)(\mathbf{q}\cdot\mathbf{Z}_J^\star)}{\mathbf{q}\hat{\epsilon}^\infty\mathbf{q}}. \tag{3.79}$$

Finalement, la matrice de constante de forces dans un isolant s'exprime $C^{IJ}_{\mathrm{isolant}} = C^{IJ} + {}^{\mathrm{na}}C^{IJ}$. Les démonstrations complètes ainsi que les premières applications aux oxydes isolants (dans les phases cristallines de SiO_2) sont rassemblés dans les Réfs. [187, 203–206].

c) Règles de somme : *Acoustic-Sum Rules*

Le calcul des phonons au voisinage de Γ présente encore une difficulté : les branches des phonons acoustiques devraient tendre vers 0 en Γ. En effet, la matrice dynamique exprimée en $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ est invariante sous l'effet d'une translation de l'ensemble du cristal : tout vecteur de translation du cristal est un vecteur propre de D associé à la valeur propre 0. En clair, l'énergie totale du cristal est invariante sous l'action d'une translation uniforme de tous les atomes du cristal. Il s'agit de la première *acoustic-sum rule*, qui est donnée par :

$$\sum_J D^{IJ}(\mathbf{q}=\mathbf{0}) = 0. \tag{3.80}$$

Toutefois, cette règle de somme n'est pas rigoureusement respectée dans une approche périodique utilisant des ondes planes. Dans une base d'ondes planes, les

fonctions d'ondes sont développées, selon

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) e^{\mathrm{i}(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.81}$$

où $\mathbf{G}$ est un vecteur de l'espace réciproque. L'énergie de coupure E_{cut} permet de restreindre le nombre d'ondes planes à sommer. Le calcul est limité à un jeu de vecteurs réciproques $\mathbf{G}$ définis par

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}. \tag{3.82}$$

Cette méthode définit une grille de points $\mathbf{G}$ qui va nous permettre d'évaluer numériquement l'énergie totale du cristal. En particulier, le potentiel d'échange-corrélation est évalué sur cette grille de taille finie. De ce fait, si on applique une translation uniforme à tous les atomes du cristal alors l'énergie totale du cristal varie légèrement. Ainsi, la brisure de la règle donnée à l'Éq. 3.80 se manifeste par des fréquences acoustiques non nulles et négatives en Γ. Un moyen d'améliorer l'accord en Γ est d'affiner la grille de points $\mathbf{G}$ en augmentant l'énergie de coupure. Toutefois, cette pratique augmente considérablement le temps de calcul et ne peut, en définitive, régler le problème. Il faut donc rétablir la règle de somme au niveau de la matrice dynamique selon la transformation introduite à l'Éq.(45) de l'article de Gonze [187]. La procédure de correction modifie sensiblement les fréquences acoustiques en Γ.

En parallèle, une seconde règle de somme assure la neutralité du cristal, pour chaque élément, du point de vue des charges efficaces de Born :

$$\sum_J Z_J^{\star\alpha\alpha'} = 0. \tag{3.83}$$

Cette règle est également brisée à cause du nombre fini d'ondes planes utilisées pour le calcul. Pour la rétablir, il faut redistribuer l'excès de charge entre les atomes en suivant les Éqs. (48) et (49) de la Réf. [187].

Les corrections de ces règles de somme sont effectuées par les codes Q2R et MATDYN inclus dans QUANTUM ESPRESSO. Le code Q2R permet de calculer la matrice des constantes de forces interatomiques C, dans l'espace réel à partir d'une transformée de Fourier des matrices dynamiques D données par le code PH. Pendant ce calcul, il est possible de corriger la règle de somme des charges efficaces de Born. Le code MATDYN permet ensuite de calculer les fréquences propres en tout point $\mathbf{q}$ de l'espace réciproque à partir de la matrice C obtenue par Q2R, via une transformée de Fourier et une interpolation des la dispersion des phonons. La première règle de

somme est corrigée par le code MATDYN.

d) Moyenne thermique d'une observable : construction des configurations

Une fois ces étapes supplémentaires de calcul effectuées, on dispose désormais de la matrice dynamique du cristal (Éq. 3.43), évaluée aux points de haute symétrie de l'espace réciproque. En diagonalisant cette matrice (Éq. 3.44), on retrouve les fréquences ϖ_μ et les vecteurs de polarisation ϵ_μ des phonons. Ces données permettent de calculer la densité de probabilité quasiharmonique $P(\overline{\mathbf{R}}, T)$ (Éq. 3.71).

Le code SSCHA permet donc de générer les configurations atomiques prenant en compte la matrice dynamique du cristal et la température donnée T. Les configurations sont construites en effectuant un échantillonnage de $P(\overline{\mathbf{R}}, T)$, de type Monte Carlo. Pour assurer un échantillonnage aléatoire de la distribution de probabilité, on génère un ensemble $\{x_\mu^s\}_{s=1\ldots N_c}$ de N_c nombres aléatoires respectant une distribution gaussienne quelconque. Ensuite, chaque x_μ est multiplié par la longueur normale a_μ correspondante (Éq. 3.74). Je précise que cette opération est effectuée pour chaque mode de vibration μ. On obtient ainsi un ensemble de coordonnées normales

$$\{q_\mu^s = x_\mu^s a_\mu\}_{s=1\ldots N_c}, \tag{3.84}$$

puis une distribution gaussienne d'écart-type a_μ. Pour finir, les positions nucléaires $\{\mathbf{R}^s\}_{s=1\ldots N_c}$ sont calculées, en utilisant les Éqs. (3.37) et (3.45), suivant

$$R_I^{\alpha s} = R_I^{\alpha s,(\mathrm{eq})} + \sum_{\mu=1}^{3N} \frac{1}{\sqrt{M_I}} \epsilon_{I\mu}^{\alpha} a_\mu x_\mu^s. \tag{3.85}$$

Il en résulte des configurations atomiques hors équilibre respectant la statistique quantique, dont une illustration est fournie sur la Fig. 3.1, dans le cas de MgO.

La construction de configurations atomiques respectant la distribution quasiharmonique à température finie $P(\overline{\mathbf{R}}, T)$ est un élément clef de la méthode. En effet, soit O une observable qui dépend uniquement des variables atomiques $\overline{\mathbf{R}}$. Sa valeur à une température finie T peut être évaluée par la moyenne thermique $\langle O \rangle_T$, de sorte que

$$O(T) = \langle O \rangle_T = \int d\overline{\mathbf{R}}\; O(\overline{\mathbf{R}})\; P(\overline{\mathbf{R}}, T). \tag{3.86}$$

Le calcul de l'Éq. (3.86) nécessite d'évaluer précisément $P(\overline{\mathbf{R}}, T)$ dont on ne connait pas d'expression analytique ou simple. Un échantillonnage de type Monte Carlo de

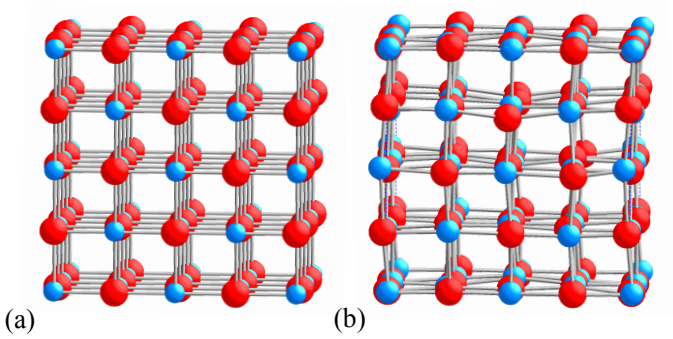

Figure 3.1 – Supercellules $2\times2\times2$ de MgO correspondant (a) aux positions d'équilibre et (b) à une configuration aléatoire à $T = 670\ K$, générée suivant la procédure décrite dans cette section. Les atomes d'oxygène sont en rouge et ceux de magnésium en bleu.

$P(\overline{\mathbf{R}}, T)$ permet de discrétiser l'Éq. (3.86) via la relation suivante :

$$\langle O \rangle_T \simeq \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} O(\overline{\mathbf{R}}^i), \tag{3.87}$$

avec N_c est le nombre total de sites atomiques aléatoires $\overline{\mathbf{R}}^i$ où O est calculé. L'erreur statistique est évaluée par

$$\Delta \langle O \rangle = \left[\frac{1}{N_c(N_c-1)} \sum_{i=1}^{N_c} \left(O(\overline{\mathbf{R}}^i) - \langle O \rangle \right)^2 \right]^{1/2}, \tag{3.88}$$

ainsi, l'incertitude statistique s'annule quand $N_c \to \infty$ et l'Éq. (3.87) devient exacte.

La méthode Monte Carlo nécessite *a priori* beaucoup de ressources numériques. Dans notre cas, le processus d'échantillonnage est optimisé en considérant les symétries du matériau étudié. Les observables auxquelles nous nous intéressons dans cette thèse sont la section efficace d'absorption XANES et les tenseurs d'écrantage magnétique nucléaire et de gradient de champ électrique.

3.6 Prise en compte des vibrations dans la section efficace d'absorption X

Dans cette section, nous nous intéressons à la manière d'introduire les effets des fluctuations thermiques quantiques des noyaux sur les spectres XANES. Dans la littérature, on remarque que l'effet des vibrations est la plupart du temps traité en effectuant la moyenne de spectres XANES calculés pour des distributions atomiques, qui sont par ailleurs souvent obtenues par dynamique moléculaire [123, 138–140, 143–

146]. L'idée derrière cette démarche, à savoir obtenir un spectre XANES dépendant de la température à partir d'une moyenne de spectres obtenus pour différentes configurations de positions atomiques, semble naturelle. Toutefois, nous n'avons trouvé aucune preuve mathématique de cette procédure dans la littérature. Or, dès l'écriture de la section efficace avec des fonction d'ondes du système total dans l'approximation de Born-Oppenheimer, il apparait une difficulté *a priori* majeure : la fonction δ de conservation de l'énergie du système total empêche une formulation sous la forme d'une moyenne de spectres. Une part importante de ce travail a été la validation formelle et originale de cette approche. Ainsi, dans la suite, nous démontrons, pour la première fois, que la méthode de la moyenne revient à négliger l'impact de l'énergie cinétique nucléaire dans le processus d'absorption des rayons X et, de plus, nous montrons comment aller au-delà de cette approximation.

Couramment, le calcul de la section efficace d'absorption X au seuil K, dans la configuration atomique d'équilibre $\overline{\mathbf{R}}^{(\mathrm{eq})}$, repose sur l'expression suivante [41] :

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_n |\langle\psi_n|\,\tau\,|\psi_0\rangle|^2\,\delta(\varepsilon_n-\varepsilon_0-\hbar\omega), \tag{3.89}$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du rayon X incident, τ l'opérateur de transition électronique et α_0 la constante de structure fine, les états électroniques finaux $|\psi_n\rangle$ et initial $|\psi_0\rangle$ d'énergies respectives ε_n et ε_0 étant les solutions de l'Éq. (3.12). Toutefois, l'Éq. (3.89) ne tient compte que des variables électroniques et les noyaux sont considérés fixes dans la configuration nucléaire à l'équilibre $\overline{\mathbf{R}}^{(\mathrm{eq})}$. Afin de décrire l'effet des fluctuations des noyaux sur la spectroscopie XANES au seuil K, il est nécessaire de considérer les fonctions d'ondes totales $\Psi_n^j(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}})$ où interviennent les variables électroniques et nucléaires. Ainsi, par analogie avec l'Éq. (3.89), la section efficace d'absorption X totale s'écrit

$$\sigma_{\mathrm{tot}}(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_{n,j} \left|\langle\Psi_n^j|\,\tau\,|\Psi_0^0\rangle\right|^2\,\delta(E_n^j-E_0^0-\hbar\omega). \tag{3.90}$$

Par la suite, il est nécessaire d'utiliser le formalisme de Green en introduisant [207]

$$\sum_n |\Psi_n^j\rangle\,\delta(E_n^j-E_0^0-\hbar\omega)\,\langle\Psi_n^j| = -\frac{1}{\pi}\,\Im\mathrm{m}\left[G(E_0^0+\hbar\omega)\right], \tag{3.91}$$

dans la section efficace. On obtient alors

$$\sigma_{\mathrm{tot}}(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\,\langle\Psi_0^0|\,\tau^\dagger\;\Im\mathrm{m}\;G(E_0^0+\hbar\omega)\;\tau\,|\Psi_0^0\rangle, \tag{3.92}$$

où E_n^j et E_0^0 sont les énergies totales du cristal dans l'état final $|\Psi_n^j\rangle$ et initial $|\Psi_0^0\rangle$, et où l'opérateur de transition électronique τ, dans l'approximation dipolaire électrique, est défini par $\tau = \hat{\mathbf{e}} \cdot \bar{\mathbf{r}} = \sum_i^{N_e} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_i$. La fonction d'onde totale initiale est définie dans le cadre de l'approximation BO par le produit $|\Psi_0^0\rangle = |\chi_0^0\rangle\,|\psi_0\rangle$, où $|\psi_0\rangle$ et $|\chi_0^0\rangle$ sont les fonctions d'onde électronique et nucléaire de l'état initial, respectivement. Le choix de la fonction d'onde nucléaire fondamentale χ_0^0 est une approximation qui revient à travailler à $T = 0$ K, la généralisation à une température finie T est effectuée à la fin de la démonstration. La fonction de Green G de l'hamiltonien total est solution de l'équation suivante

$$[z - H_e - T_N]\, G(z) = 1, \tag{3.93}$$

où l'énergie complexe $z = E + \mathrm{i}\gamma$, avec γ un nombre positif, qui représentera l'élargissement spectral lié à la durée de vie du trou de cœur et la résolution expérimentale. En développant l'Éq. (3.93), on obtient

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z) T_N G(z), \tag{3.94}$$

où $G_0(z) = [z - H_e]^{-1}$ est la fonction de Green relative à l'hamiltonien électronique. L'Éq. (3.94) peut être à nouveau développée de sorte que

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z) T_N G_0(z) + \dots\ . \tag{3.95}$$

En limitant le développement de G aux deux premiers ordres la section efficace d'absorption X s'écrit comme la somme de deux termes

$$\sigma_{\mathrm{tot}}(\hbar\omega) = \sigma_1(\hbar\omega) + \sigma_2(\hbar\omega), \tag{3.96}$$

avec

$$\sigma_1(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\ \Im\mathrm{m}\left[\langle\Psi_0^0|\,\tau^\dagger\ G_0\ \tau\,|\Psi_0^0\rangle\right], \tag{3.97}$$

$$\sigma_2(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\ \Im\mathrm{m}\left[\langle\Psi_0^0|\,\tau^\dagger\ G_0 T_N G_0\ \tau\,|\Psi_0^0\rangle\right]. \tag{3.98}$$

$$\tag{3.99}$$

Un part significative du travail a consisté en l'obtention d'expressions simples et utiles pour chacun des termes $\sigma_1(\hbar\omega)$ et $\sigma_2(\hbar\omega)$. Ces derniers vont être explicités l'un après l'autre, puis il sera question de leur importance relative dans la section efficace XANES totale.

3.6.1 Section efficace XANES au premier ordre en G_0

Au premier ordre en G_0, la section efficace d'absorption X est égale à $\sigma_1(\hbar\omega)$ (Éq. 3.97), que l'on peut récrire sous la forme

$$\sigma_1(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega \int d\bar{\mathbf{r}}d\bar{\mathbf{r}}'d\overline{\mathbf{R}}d\overline{\mathbf{R}}'\ \Im\mathrm{m}\,\langle\Psi_0^0|\,\tau^\dagger\,|\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'\rangle\,\langle\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}\rangle\,\langle\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}|\,\tau\,|\Psi_0^0\rangle\,. \tag{3.100}$$

L'obtention de la section efficace d'absorption X prenant en compte l'effet des phonons nécessite donc uniquement le calcul de la fonction de Green de Born-Oppenheimer G_0, qui est solution de

$$[z-H_e]\ \langle\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}\rangle = \delta(\overline{\mathbf{R}}'-\overline{\mathbf{R}})\ \delta(\bar{\mathbf{r}}'-\bar{\mathbf{r}}). \tag{3.101}$$

On peut alors montrer que G_0 peut s'exprimer comme suit :

$$\langle\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}\rangle = \sum_{n,j}\frac{\langle\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'|\Psi_n^j\rangle\,\langle\Psi_n^j|\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}\rangle}{z-\varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})}. \tag{3.102}$$

En écrivant les états initiaux et finaux dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (Éq. 3.10), l'Éq. (3.102) devient

$$\langle\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}\rangle = \sum_n\frac{\psi_n^*(\bar{\mathbf{r}}';\overline{\mathbf{R}}')\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})}{z-\varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})}\sum_j\chi_n^{j*}(\overline{\mathbf{R}}')\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}). \tag{3.103}$$

La relation de fermeture pour les fonctions d'ondes vibrationnelles (Éq. 3.15) transforme l'Éq. (3.103) en

$$\begin{aligned}\langle\bar{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}\rangle &= \delta(\overline{\mathbf{R}}-\overline{\mathbf{R}}')\sum_n\frac{\psi_n^*(\bar{\mathbf{r}}';\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})}{z-\varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})},\\ &= \delta(\overline{\mathbf{R}}-\overline{\mathbf{R}}')\ \langle\bar{\mathbf{r}}'|\,g_0(\overline{\mathbf{R}})\,|\bar{\mathbf{r}}\rangle\,,\end{aligned} \tag{3.104}$$

où $g_0(\overline{\mathbf{R}})$ est la fonction de Green électronique pour un système où les noyaux sont fixés dans la configuration $\overline{\mathbf{R}}$. En d'autres termes, $g_0(\overline{\mathbf{R}})$ est solution de

$$(z-H_e)\ \langle\bar{\mathbf{r}}'|\,g_0(\overline{\mathbf{R}})\,|\bar{\mathbf{r}}\rangle = \delta(\bar{\mathbf{r}}'-\bar{\mathbf{r}}), \tag{3.105}$$

où H_e est évalué dans la configuration $\overline{\mathbf{R}}$.

L'introduction de l'Éq. (3.104) dans l'Éq. (3.100) conduit à l'expression simplifiée

suivante pour $\sigma_1(\hbar\omega)$:

$$\sigma_1(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega \int d\overline{\mathbf{r}}d\overline{\mathbf{r}}'d\overline{\mathbf{R}}\ \Im\mathrm{m}\,\langle\Psi_0^0|\,\tau^\dagger\,|\overline{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}\rangle\,\langle\overline{\mathbf{r}}'|\,g_0(\overline{\mathbf{R}})\,|\overline{\mathbf{r}}\rangle\,\langle\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}|\,\tau\,|\Psi_0^0\rangle\,. \quad (3.106)$$

Le résultat de l'Éq. (3.106) implique que le calcul d'un spectre XANES nécessite uniquement de considérer la configuration nucléaire de l'état initial. Ainsi, l'Éq. (3.106) justifie l'utilisation de la structure cristallographique initiale, à la fois dans l'état initial (sans trou de cœur) et final (avec trou de cœur) lors d'un calcul de spectre XANES, contrairement à la méthodologie employée en spectroscopie optique de molécules, où les structures initiales et finales sont différentes, et où l'utilisation du principe de Franck-Condon est nécessaire [105, 106].

En exprimant la fonction d'onde totale de l'état initial dans l'approximation de Born-Oppenheimer, $\Psi_0^0(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}) = \chi_0^0(\overline{\mathbf{R}})\psi_0(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})$, $\sigma_1(\hbar\omega)$ devient :

$$\sigma_1(\hbar\omega) = \int d\overline{\mathbf{R}}\ \left|\chi_0^0(\overline{\mathbf{R}})\right|^2 \sigma(\hbar\omega;\overline{\mathbf{R}}). \quad (3.107)$$

où $\sigma(\hbar\omega;\overline{\mathbf{R}})$ est définie par l'Éq. (3.89), paramétrée par $\overline{\mathbf{R}}$.

L'Éq. (3.107) introduit un résultat fondamental pour notre étude puisqu'elle prouve que l'effet des fluctuations thermiques quantiques sur les spectres XANES peut être obtenu en effectuant la moyenne des spectres XANES correspondant aux configurations $\overline{\mathbf{R}}$, moyenne qui est pondérée par la fonction de distribution $\left|\chi_0^0(\overline{\mathbf{R}})\right|^2$ calculée à partir de la fonction d'onde vibrationnelle fondamentale. Ce résultat ne peut être obtenu que lorsque qu'on néglige la contribution de l'énergie cinétique des noyaux, qui comme on va le voir dans la suite, est donnée par $\sigma_2(\hbar\omega)$.

3.6.2 Section efficace XANES au second ordre en G_0

Le traitement du terme $\sigma_2(\hbar\omega)$, donné par l'Éq. (3.98), est plus complexe que $\sigma_1(\hbar\omega)$ car il fait intervenir deux opérateurs de Green, en plus de l'opérateur énergie cinétique des noyaux. Le but de cette section est d'obtenir une formulation de $\sigma_2(\hbar\omega)$ qui pourra faire l'objet d'une programmation ultérieure.

Tout d'abord, en réécrivant de manière explicite τ et T_N dans $\sigma_2(\hbar\omega)$, on obtient

$$\sigma_2(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\ \Im\mathrm{m}\ \sum_{I=1}^{N} \langle\Psi_0^0|\,\hat{\mathbf{e}}^*\cdot\overline{\mathbf{r}}'\ G_0\ \frac{\mathbf{P}_I\mathbf{P}_I}{2M_I}\ G_0\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\overline{\mathbf{r}}\,|\Psi_0^0\rangle\,. \quad (3.108)$$

Cette formulation a l'avantage de mettre en évidence la symétrie du terme à traiter.

Afin d'alléger les développements qui vont suivre, je définis

$$|s\rangle = G_0\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\Psi_0^0\rangle\,, \tag{3.109}$$

$$|t\rangle = G_0^\dagger\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\Psi_0^0\rangle\,. \tag{3.110}$$

L'utilisation des Éqs. (3.109) et (3.110) dans l'Éq. (3.108) permet d'obtenir cette dernière sous la forme, plus compacte, suivante :

$$\frac{\sigma_2(\hbar\omega)}{\hbar\omega} = -4\pi\alpha_0\ \Im\mathrm{m}\ \sum_{I=1}^{N}\langle t|\,\frac{\mathbf{P}_I\mathbf{P}_I}{2M_I}\,|s\rangle\,. \tag{3.111}$$

Le calcul de $\mathbf{P}_I\,|s\rangle = -\mathrm{i}\hbar\nabla_I\left(G_0\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\Psi_0^0\rangle\right)$ donne

$$\mathbf{P}_I\,|s\rangle = -\mathrm{i}\hbar\left[\nabla_I G_0\left(\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\Psi_0^0\rangle\right) + G_0\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\nabla_I\Psi_0^0\rangle\right], \tag{3.112}$$

où ∇_I est l'opérateur différentiel qui agit sur les variables nucléaires $\mathbf{R}_I$. La dérivée première de la fonction de Green donne [208]

$$\nabla_I G_0 = -G_0\,(\nabla_I H_e)\,G_0, \tag{3.113}$$

par conséquent,

$$\mathbf{P}_I\,|s\rangle = -\mathrm{i}\hbar\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\left[-G_0\,(\nabla_I H_e)\,G_0\,|\Psi_0^0\rangle + G_0\,|\nabla_I\Psi_0^0\rangle\right]. \tag{3.114}$$

Parallèlement, $\langle t|\,\mathbf{P}_I$ est évalué comme suit

$$\begin{aligned}
\langle t|\,\mathbf{P}_I &= \langle\mathbf{P}_I^\dagger t| && (3.115)\\
&= |\mathbf{P}_I t\rangle^\dagger && (3.116)\\
&= -\mathrm{i}\hbar\ \hat{\mathbf{e}}^*\cdot\bar{\mathbf{r}}\left[\langle\nabla_I\Psi_0^0|\,G_0 - \langle\Psi_0^0|\,G_0\,(\nabla_I H_e)\,G_0\right]. && (3.117)
\end{aligned}$$

L'Éq. (3.111) fait intervenir le produit de $\langle t|\,\mathbf{P}_I$ par $\mathbf{P}_I\,|s\rangle$ explicités précédemment. On remarque que les termes croisés sont d'ordre ${G_0}^3$. Toutefois, dans ce calcul, nous avons décidé de négliger les termes d'ordre strictement supérieur à ${G_0}^2$. L'Éq. (3.111) devient alors

$$\frac{\sigma_2(\hbar\omega)}{\hbar\omega} = -2\pi\alpha_0\hbar^2\ \Im\mathrm{m}\ \sum_{I=1}^{N}\frac{1}{M_I}\,\langle\nabla_I\Psi_0^0|\,\hat{\mathbf{e}}^*\cdot\bar{\mathbf{r}}'\ G_0G_0\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\nabla_I\Psi_0^0\rangle\,. \tag{3.118}$$

L'opérateur G_0G_0 est proportionnel à la première dérivée de G_0 par rapport à l'éner-

gie,[3] et donc,

$$\sigma_2(\hbar\omega) = -2\pi\alpha_0\hbar^3\omega\, A\, \Im\mathrm{m} \sum_{I=1}^{N} \frac{1}{M_I}\frac{\partial}{\partial\hbar\omega} \langle \nabla_I \Psi_0^0 | \hat{\mathbf{e}}^* \cdot \bar{\mathbf{r}}'\, G_0\, \hat{\mathbf{e}} \cdot \bar{\mathbf{r}} | \nabla_I \Psi_0^0 \rangle\,, \tag{3.119}$$

avec A une constante de normalisation. L'Éq. (3.119) révèle un terme inversement proportionnel à la masse M_I de l'atome sondé. De ce fait, plus l'atome sondé est léger, plus ce terme sera important. D'autre part, seule la fonction d'onde $1s$ initiale doit être dérivée. Cette dérivée peut être réalisée en utilisant un développement de type Barnett-Coulson [209] tel que décrit par l'Éq. (11) de l'article de Brouder *et al.* [124] :

$$\exp(-a|\mathbf{r}-\mathbf{R}|) = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\mathscr{P}_n(\mathbf{r}\cdot\mathbf{R})c_n(r,R), \tag{3.120}$$

où $\mathscr{P}_n$ est le polynôme de Legendre d'ordre n et où le coefficient $c_n(r,R)$ est donné par

$$\begin{aligned} c_n(r,R) = -\frac{1}{\sqrt{rR}}[&\min(r,R) I'_{n+1/2}(a\min(r,R))\, K_{n+1/2}(a\max(r,R)) \\ &+ I_{n+1/2}(a\min(r,R))\, K'_{n+1/2}(a\max(r,R))]. \end{aligned} \tag{3.121}$$

Dans l'Éq. 3.121, I et K sont les fonctions de Bessel modifiées et I' et K', leurs dérivées premières.

D'autre part, le nombre γ, qui représente la durée de vie du trou de cœur, est le principal paramètre d'élargissement des spectres XANES. Ainsi, il est attendu que les structures dont la largeur est négligeable devant γ ne soient pas résolues et puissent être négligées. Dans le cas du seuil K de Mg dans MgO, $\gamma = 0.36$ eV [210]. Or, dans ce composé, l'énergie cinétique des noyaux T_N, évaluée à partir de l'énergie

3. $\forall\ \Phi\ \exists\{c_n\}$ tel que $|\Phi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$, on a

$$\begin{aligned} G_0 G_0 |\Phi\rangle &= \frac{1}{z-H_e} \times \frac{1}{z-H_e} |\Phi\rangle \\ &= \frac{1}{z-H_e} \sum_n c_n \frac{1}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})} |\varphi_n\rangle\,, \text{soit} \\ \langle\Phi| G_0 G_0 |\Phi\rangle &= \langle\varphi_m| \sum_{n,m} c_n c_m \frac{1}{z-\varepsilon_m(\bar{\mathbf{R}})} \frac{1}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})} |\varphi_n\rangle\,, \\ \langle\Phi| G_0 G_0 |\Phi\rangle &= \sum_n \left(c_n \frac{1}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})} \right)^2, \\ \langle\Phi| G_0 G_0 |\Phi\rangle &= -\sum_n (c_n)^2 \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \left(\frac{1}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})} \right) \end{aligned}$$

Le produit $G_0 G_0$ est donc proportionnel à la dérivée par rapport à l'énergie d'un opérateur de Green.

de point zéro, est de 0.02 eV [211]. Il semble donc raisonnable de négliger T_N devant $G_0(z)$ afin de conserver uniquement le premier terme du développement :

$$G(z) \approx G_0(z), \tag{3.122}$$

ce qui revient à considérer que $\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = \sigma_1(\hbar\omega)$. Ainsi, il est raisonnable d'utiliser la restriction au premier ordre dans le développement de G_0 pour prendre en compte la dynamique des noyaux en spectroscopie XANES, qui s'effectue alors comme la moyenne de spectres individuels à l'aide d'une densité de probabilité (Éq. 3.87). Nous avons choisi, en préambule, d'utiliser la fonction d'onde nucléaire $\chi_0^0(\overline{\mathbf{R}})$. La généralisation à une distribution de Boltzmann à température finie revient à remplacer $\left|\chi_0^0(\overline{\mathbf{R}})\right|^2$ par la densité de probabilité quasiharmonique $P(\overline{\mathbf{R}}, T)$, introduite à l'Éq. (3.71), dans l'Éq. (3.107).

Je tiens à préciser que la moyenne vibrationnelle est validée par le respect du caractère quantique des vibrations. Ainsi, représenter un spectre à température finie par une moyenne de spectres calculés sur des configurations issues de trajectoires de dynamique moléculaire n'est pas rigoureux, car les vibrations sont traitées classiquement. En dynamique moléculaire, pour retrouver la fonction de distribution quantique, il est d'usage de fixer la température du thermostat à une valeur supérieure à celle que l'on souhaite réellement simuler. Cependant, en augmentant la température, on augmente l'importance de T_N et donc de $\sigma_2(\hbar\omega)$, ce qui invalide aussi la méthode de la moyenne en dynamique moléculaire. En revanche, le formalisme développé dans cette section devrait être compatible avec l'usage du PIMD, bien que cette méthode soit beaucoup plus gourmande en ressources informatiques que notre modèle.

3.6.3 Modélisation du XANES dans une approche pseudopotentielle

Les calculs XANES réalisés au cours de ma thèse ont été effectué avec le code XSpectra [80, 81], inclus dans Quantum ESPRESSO, qui repose sur une approche monoélectronique, avec des conditions de bords périodiques, et qui utilise des pseudopotentiels dans une base d'ondes planes. Or, toutes les équations dérivées jusqu'à présent dans ce chapitre sont exprimées dans un cadre multiélectronique. Cependant, en spectroscopie XANES, au seuil K, un électron de cœur est excité vers un état électronique final non localisé, ainsi l'interaction électronique est faible. Dans ce cadre, une approche monoélectronique peut être utilisée pour calculer les

spectres XANES. La section efficace d'absorption X pour une configuration $\overline{\mathbf{R}}$ donnée, $\sigma\left(\hbar\omega;\overline{\mathbf{R}}\right)$, (Éq. 3.89) contient des éléments de matrice du type $\langle\psi_n|\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}|\psi_0\rangle$, où $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_n\rangle$ sont des fonctions d'ondes à N_e-corps. Dans le cadre de la DFT, ces fonctions d'ondes sont traitées comme des déterminants de Slater, exprimés à partir des fonctions d'ondes monoélectroniques ϕ_n. Ainsi, puisque $\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}} = \sum_i^{N_e}\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}_i$ est une somme d'opérateurs de transition monoélectroniques. Selon Cowan [212] on a :

$$\langle\psi_n|\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}|\psi_0\rangle = \int d\mathbf{r}\ \phi_f^*(\mathbf{r})\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\ \phi_i(\mathbf{r}), \tag{3.123}$$

où (ϕ_f,ϕ_i) est l'unique paire d'orbitales monoélectroniques échangées lors du processus d'absorption. En clair, ϕ_i est une orbitale monoélectronique occupée dans l'état initial $|\psi_0\rangle$ et ϕ_f est une orbitale monoélectronique occupée dans l'état final $|\psi_n\rangle$. Il en découle, qu'au seuil K, les fonctions d'ondes multiélectroniques peuvent être substituées par les orbitales monoélectroniques. De ce fait,

$$\sigma(\hbar\omega;\overline{\mathbf{R}}) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_f\left|\langle\phi_f|\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}|\phi_i\rangle\right|^2\delta(\varepsilon_f-\varepsilon_i-\hbar\omega), \tag{3.124}$$

où $\phi_i(\mathbf{r})$ est l'orbitale atomique $1s$. La difficulté du calcul de la section efficace relève de la détermination de $\phi_f(\mathbf{r})$, qui doit tenir compte du trou de cœur sur l'atome absorbeur et de l'environnement atomique de celui-ci, via une supercellule, dont nous parlerons en détail plus tard. L'Éq. (3.124) est exprimée dans l'approximation dipolaire électrique. Dans le cadre de notre étude, il n'y avait pas d'intérêt particulier de généraliser à l'approximation quadripolaire électrique puisque les transitions quadripolaires électriques se manifestent principalement aux préseuils K des éléments $3d$.

Les spectres XANES présentés dans ce manuscrit ont été calculés dans le formalisme monoélectronique basé sur la DFT et à l'aide de pseudo-potentiels. Toutefois, l'utilisation de pseudo-potentiels pose un problème majeur. En effet, les pseudo-potentiels ne conservent que la contribution des électrons de valence. Cette méthode accélère les calculs de structure électronique mais ne permet *a priori* pas de calculer les propriétés relatives aux électrons de cœur telles que la spectroscopie XANES. Pour palier ce problème, nous utilisons la méthode *projector-augmented wave* (PAW) développée par Blöchl [78] afin de reconstruire les fonctions d'ondes *all electron* de l'état final dans l'approche pseudo-potentielle. Le formalisme PAW est basé sur l'utilisation d'un opérateur linéaire qui permet de retrouver, dans l'état final, les fonctions d'ondes *all electron* à partir des pseudo-fonctions d'ondes. Les détails du formalisme PAW, et la manière dont la section efficace XANES est calculée dans la

pratique, sont donnés dans la Section A.1 de l'Annexe A.

Le calcul d'un spectre XANES (Éq. 3.124) nécessite d'effectuer une somme sur un nombre important d'états vides $|\phi_f\rangle$, ce qui rend le calcul gourmand en ressources informatiques, et ce d'autant plus qu'une supercellule est requise pour insérer le trou de cœur. En effet, il est nécessaire d'utiliser une supercellule afin de neutraliser les interactions électrostatiques entre le trou de cœur et son image périodique. Plus la supercellule est grande, plus le nombre d'états à considérer sera important.

Pour s'affranchir de cette limitation, la méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly [213, 214], basée sur l'algorithme de Lanczos,[4] permet de réduire le temps de calcul XANES, en ne calculant pas explicitement les états vides, ce qui la rend très efficace du point de vue du temps de calcul. Dans la Section A.2 de l'Annexe A, nous présentons la méthode pour une utilisation de pseudo-potentiels de type *norm-conserving*, la généralisation aux pseudopotentiels *ultrasoft* est disponible dans la Réf. [81].

3.6.4 Protocole de calcul

Dans ce paragraphe, je résume le protocole à suivre pour calculer les spectres XANES à température finie incluant les vibrations thermiques quantiques des noyaux atomiques. Dans un premier temps, à partir de la structure à l'équilibre du matériau obtenu par diffraction des rayons X ou des neutrons, on calcule le spectre XANES à l'équilibre, à l'aide du code XSpectra qui permet de calculer les spectres XANES à partir de la densité électronique, son utilisation nécessitant des pseudopotentiels de type PAW. J'ai utilisé des paramètres d'élargissement γ constants, prenant en compte les durées de vie des trou de cœur $1s$, telles que tabulées par Krause [210]. Ce calcul "préliminaire" permet de déterminer la taille de la supercellule nécessaire pour annihiler l'interaction électrostatique entre le trou de cœur et son image périodique. Ensuite, on construit un jeu de configurations atomiques à une température T donnée, en utilisant la méthode décrite dans la Section 3.5.3. Pour chacune des configurations, on calcule les spectres XANES en orientant successivement la polarisation $\hat{\mathbf{e}}$ selon les trois directions du repère cartésien dans lequel le cristal est décrit. Enfin, on effectue la moyenne des spectres ainsi calculés en prenant en compte au préalable le *core-level shift*.

4. Cornelius Lanczos, de son vrai nom Kornél Löwy, est un mathématicien et physicien hongrois né le 2 février 1893 à Székesfehérvár et décédé le 25 juin 1974 à Budapest. L'algorithme éponyme est une méthode itérative pour déterminer les valeurs et vecteurs propres d'une matrice carrée.

Appliquer le *core-level shift* consiste à réaligner les spectres XANES individuels, avant d'en faire la moyenne. Notons que cette procédure doit être suivie dès qu'il y a plus d'un site inéquivalent [215]. En effet, l'énergie de l'orbitale $1s$ et de la bande de conduction varient lorsque les sites sont inéquivalents cristallographiquement. Il en résulte que l'énergie à fournir pour promouvoir l'électron de cœur $1s$ vers le bas de la bande de conduction est dépendante du site sondé. Cabaret *et al.* [215] on proposé de soustraire de l'énergie des états de conduction la valeur moyenne du potentiel de Khon-Sham dans la région de l'orbitale $1s$. Dans cette thèse, une approche différente a été suivie. Dans le prolongement des travaux de Mizoguchi *et al.* [216], le *core-level shift* est pris en compte en effectuant les opérations suivantes. Pour chaque configuration i, on calcule l'énergie Δ^i_{scf} nécessaire pour transiter de l'état fondamental E^i_0, sans trou de cœur, vers le système excité (1 trou de cœur sur l'orbitale $1s$ et 1 électron sur la première orbitale inoccupée) E^i_{XCH}, selon

$$\Delta^i_{\text{scf}} = E^i_{\text{XCH}} - E^i_0. \tag{3.125}$$

Ensuite, on soustrait à l'échelle en énergie E^i du spectre individuel i, l'énergie de la plus basse bande électronique inoccupée (*lowest unoccupied electronic band*) $\varepsilon^i_{\text{LUB}}$ et on y ajoute Δ^i_{scf}, tel que

$$E^i \to E^i - \varepsilon^i_{\text{LUB}} + \Delta^i_{\text{scf}}. \tag{3.126}$$

Lorsque l'on utilise des pseudopotentiels, l'échelle d'énergie des spectres moyennés n'est pas absolue, il est donc nécessaire de la réaligner par rapport aux données expérimentales [109, 216–218]. Par la suite, pour un matériau donné, les spectres pour chacune des températures calculées sont décalés de Δ_{exp}, de sorte que le pic principal des spectres mesurés et calculés à 300 K soient à la même énergie.

De manière à interpréter les résultats XANES, on calcule les densités d'états électroniques (DOS) locales projetées sur chaque type d'atome. Le code PROJWFC, inclus dans QUANTUM ESPRESSO, utilise des projections de Löwdin pour calculer les DOS projetées [219, 220].

3.7 Modélisation de la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire dans les solides

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux paramètres RMN suivants : l'écrantage magnétique et le gradient de champ électrique. Par analogie avec le calcul des spectres XANES, l'approche pseudopotentielle et les ondes planes ne permettent

pas directement le calcul des paramètres RMN. La prise en compte des conditions de bord périodiques est basée sur le travail de Mauri, Pfrommer et Louie [89–92]. Toutefois, l'utilisation de pseudopotentiels s'est toujours révélée infructueuse, mis à part le travail pionnier de Ridard *et al.* [221]. Il aura fallu attendre que Gregor *et al.* [92] prouvent que les contributions de cœur (déplacement chimique RMN, gradient de champ électrique et interactions hyperfines) sont compatibles avec l'utilisation de pseudopotentiels. Puisque la méthode PAW, présentée en Annexe A, permet de calculer le XANES, par extension, il semble possible de calculer également les paramètres RMN dans le formalisme PAW.

En revanche, la présence d'un champ magnétique externe uniforme $\mathbf{B}_0$ a des répercussions non négligeables. De manière similaire au cas du XANES, l'hamiltonien décrivant l'interaction entre un électron et un champ magnétique s'écrit

$$H = \frac{1}{2}\left(\mathbf{p} + \frac{1}{c}\mathbf{A}_0(\mathbf{r})\right)^2 + V(\mathbf{r}), \tag{3.127}$$

où $\mathbf{p}$ est le vecteur impulsion de l'électron, c la célérité, $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ le potentiel vecteur ($\mathbf{B}_0 = \nabla \times \mathbf{A}_0$) et V le potentiel scalaire. Si on applique une translation uniforme au cristal par le vecteur $\mathbf{d}$, le nouvel hamiltonien H' s'écrit désormais

$$H' = \frac{1}{2}\left(\mathbf{p} + \frac{1}{c}\mathbf{A}_0(\mathbf{r})\right)^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{d}). \tag{3.128}$$

Or, un système soumis à un champ magnétique est invariant par translation : $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{d})$ donc les énergies propres de H' coïncident avec celles de H. En revanche, les fonctions propres $\phi_n(\mathbf{r})$ et $\phi'_n(\mathbf{r})$, de H et H' respectivement, ne sont pas invariantes par translation et acquièrent une phase selon

$$\phi'_n(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{2c}\mathbf{r} \cdot \mathbf{d} \times \mathbf{B}_0\right)\phi_n(\mathbf{r}). \tag{3.129}$$

L'utilisation de la méthode PAW ne permet pas de respecter l'invariance par translation et cela a pour conséquence que l'écrantage magnétique calculé pour deux sites équivalents cristallographiquement, à l'aide d'une base d'ondes planes finie, est différent. Il s'agit du problème de l'origine du champ de jauge. Ainsi la méthode PAW ne permet pas de calculer les paramètres RMN.

La méthode gauge-including projector-augmented wave (GIPAW) a été développée par Pickard et Mauri afin de restaurer l'invariance par translation [79]. Il s'agit d'améliorer la méthode PAW, décrite à la Section A.1 de l'Annexe A, en construisant

un nouvel opérateur T_B (Éq. A.2), dépendant du champ $\mathbf{B}_0$

$$T_B = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{2c}\mathbf{r}\cdot\mathbf{d}\times\mathbf{B}_0\right)\left[|\varphi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}\rangle\right]\langle\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}|\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{2c}\mathbf{r}\cdot\mathbf{d}\times\mathbf{B}_0\right). \quad (3.130)$$

Les pseudo-fonctions d'onde $|\widetilde{\phi}\rangle$, définies telles que $|\phi\rangle = T_B|\widetilde{\phi}\rangle$, respectent désormais la relation de translation de l'Éq. (3.129). Le GIPAW est une généralisation du formalisme PAW aux systèmes magnétiques, ainsi les propriétés de l'opérateur de Blöchl sont toujours valables et cette méthode peut s'appliquer au calcul de toute propriété relative aux électrons de cœur, telles que le RMN et le XANES.

Les calculs de paramètres RMN de cette thèse ont été effectués à l'aide du code GIPAW [79, 93] inclus dans QUANTUM ESPRESSO, qui repose sur le formalisme GIPAW. Dans la suite, nous donnons les éléments de calcul des tenseurs d'écrantage magnétique et de gradient de champ électrique dans une approche périodique et avec des pseudopotentiels.

3.7.1 Écrantage magnétique

L'écrantage magnétique correspond à la réponse du nuage électronique suite à l'application d'un champ magnétique externe $\mathbf{B}_0$. En effet, dans le but d'écranter le champ magnétique, les électrons au voisinage du noyau créent un champ magnétique induit $\mathbf{B}_{\text{ind}}$. On définit le tenseur d'écrantage magnétique $\hat{\sigma}$ selon le rapport entre les champs induits et externe,

$$\mathbf{B}_{\text{ind}} = -\hat{\sigma}\mathbf{B}_0. \quad (3.131)$$

L'application de la loi de Biot et Savart permet de déterminer le champ induit $\mathbf{B}_{\text{ind}}$ à partir des courants orbitaux $j(\mathbf{r})$ via la relation

$$\mathbf{B}_{\text{ind}} = \frac{1}{c}\int d\mathbf{r}'\ j(\mathbf{r})\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}\ . \quad (3.132)$$

Ainsi, l'ingrédient principal de ce calcul est le courant orbital $j(\mathbf{r})$ induit par un matériau plongé dans un champ magnétique externe uniforme $\mathbf{B}_0$. Avant de continuer ce calcul, il est important de préciser que les variations induites des fonctions d'onde sont faibles, donc une méthode perturbative est appropriée. Il s'agit donc de développer les fonctions d'ondes électroniques au premier ordre selon

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + O(\mathbf{B}_0{}^2)$$

, où $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde fondamentale. La perturbation de la fonction d'onde au premier ordre $\psi^{(1)}(\mathbf{r})$ est déterminée en effectuant une somme sur les états vides v, via

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_v a_v \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}), \tag{3.133}$$

où a_v est un coefficient et $\psi_v^{(0)}(\mathbf{r})$ représente un état électronique inoccupé.

L'opérateur de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$, évalué à la position $\mathbf{r}'$, est défini par la somme $\mathbf{J}(\mathbf{r}') = \mathbf{J}^d(\mathbf{r}') + \mathbf{J}^p(\mathbf{r}')$ des composantes diamagnétique $\mathbf{J}^d(\mathbf{r}')$ et paramagnétique $\mathbf{J}^p(\mathbf{r}')$ de l'opérateur courant. Ces contributions sont définies par

$$\mathbf{J}^d(\mathbf{r}') = \frac{\mathbf{A}_0(\mathbf{r}')\,|\mathbf{r}'\rangle\,\langle\mathbf{r}'|}{c}, \tag{3.134}$$

$$\mathbf{J}^p(\mathbf{r}') = -\frac{\mathbf{p}\,|\mathbf{r}'\rangle\,\langle\mathbf{r}'| + |\mathbf{r}'\rangle\,\langle\mathbf{r}'|\,\mathbf{p}}{2}, \tag{3.135}$$

où $\mathbf{p}$ est l'impulsion de l'électron. De ce fait, $j^{(1)}(\mathbf{r}')$ le courant induit au premier ordre, s'écrit à partir des composantes de l'opérateur $\mathbf{J}(\mathbf{r}')$ selon [93],

$$j^{(1)}(\mathbf{r}') = 2\sum_n \left[\langle\phi_n^{(0)}|\,\mathbf{J}^d(\mathbf{r}')\,|\phi_n^{(0)}\rangle\right] + 4\sum_n \Re\mathrm{e}\left[\langle\phi_n^{(0)}|\,\mathbf{J}^p(\mathbf{r}')\,|\phi_n^{(1)}\rangle\right], \tag{3.136}$$

$$j^{(1)}(\mathbf{r}') = j^d(\mathbf{r}') + j^p(\mathbf{r}') \tag{3.137}$$

La réponse au premier ordre de la fonction d'onde des états occupés $|\phi_n^{(1)}\rangle$ s'obtient par la relation

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = \sum_v \frac{|\Psi_v^{(0)}\rangle\,\langle\Psi_v^{(0)}|}{\varepsilon_n - \varepsilon_v} H^{(1)}\,|\phi_n^{(0)}\rangle = g_0\; H^{(1)}\,|\phi_n^{(0)}\rangle, \tag{3.138}$$

où, $g_0 \equiv g_0(\overline{\mathbf{R}}^{(\mathbf{eq})})$ est la fonction de Green électronique [207], dans la configuration nucléaire $\overline{\mathbf{R}}^{(\mathbf{eq})}$, définie dans la Section 3.6. L'hamiltonien perturbatif $H^{(1)}$ s'exprime

$$H^{(1)} = \frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0\cdot\mathbf{p}}{2c}. \tag{3.139}$$

À ce stade, il convient d'appliquer la jauge symétrique au potentiel vecteur :

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{B}_0 \times (\mathbf{r} - \mathbf{d})}{2}, \tag{3.140}$$

où $\mathbf{d}$ définit l'origine du champ de jauge. Comme déjà introduit en préambule, fixer l'origine du champ de jauge n'affecte pas la valeur des énergies propres. Toutefois, pour minimiser $|\mathbf{A}_0(\mathbf{r})|^2$ et ses dérivées, il faut considérer l'origine sur le site atomique

de sorte que $\mathbf{d} = \mathbf{0}$. Cette étape est nécessaire afin de minimiser l'interaction entre les états de valence et de cœur et ainsi assurer la compatibilité avec l'approche pseudopotentielle. Il découle de ce choix que

$$j^{(1)}(\mathbf{r}') = -\frac{1}{2c}\rho(\mathbf{r}')\ \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}' + 4\frac{1}{2c}\sum_n \Re\mathrm{e}\,\langle \phi_n^{(0)} | \mathbf{J}^p(\mathbf{r}')\ g_0\ \mathbf{r} \times \mathbf{p} | \phi_n^{(0)} \rangle\,. \tag{3.141}$$

La réponse du courant est donc séparée en deux composantes : la diamagnétique $j^d(\mathbf{r}')$ et la paramagnétique $j^p(\mathbf{r}')$. En revanche, la possibilité du choix de jauge implique que la décomposition du courant induit n'est pas unique et seul le courant total est correctement défini. Le formalisme GIPAW [79] permet de créer les opérateurs respectant l'invariance par translation dans un champ magnétique et la prise en compte d'une règle de somme, appelée la *f-sum rule* [79, 93], offre une expression plus compacte du courant

$$j^{(1)}(\mathbf{r}') = 4\frac{1}{2c}\sum_n \Re\mathrm{e}\,\langle \phi_n^{(0)} | \mathbf{J}^p(\mathbf{r}')\ g_0\ (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times \mathbf{p} | \phi_n^{(0)} \rangle\,, \tag{3.142}$$

dans laquelle l'opérateur de Green g_0 est localisé permettant que $j^{(1)}(\mathbf{r})$ reste fini même lorsque $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ devient très grand.

Ensuite, l'introduction de l'expression du courant induit $j^{(1)}(\mathbf{r}')$ dans l'Éq. (3.132) permet de déterminer le champ magnétique induit $\mathbf{B}_{\mathrm{ind}}$ et le tenseur d'écrantage magnétique est déduit de $\mathbf{B}_{\mathrm{ind}}$ via l'Éq. (3.131).

3.7.2 Gradient de champ électrique

Le gradient de champ électrique (*Electric-Field Gradient* : EFG) est une interaction quadripolaire, c'est-à-dire que seuls les noyaux $I > 1/2$ tels que ^{17}O, ^{25}Mg et ^{27}Al sont concernés. L'EFG correspond à l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau Q [45] et le champ électrique généré par l'environnement chimique du noyau. À l'instar de l'écrantage magnétique, il s'agit d'une propriété de cœur qui peut être calculée à l'aide d'une approche *all electron* ou du formalisme PAW. Mathématiquement, cette interaction est représentée par un tenseur symétrique de rang 2, à trace nulle, noté $\hat{V}$. Les valeurs propres de $\hat{V}$ sont ordonnées de telle sorte que $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$. La constante de couplage quadripolaire C_Q, définie par

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}, \tag{3.143}$$

est estimée à l'aide des valeurs de moment quadripolaire Q tabulées par Pyykkö [45] et e étant la charge de l'électron. Les composantes hors trace de $\hat{V}$ sont définies par

$$V_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_\alpha}{\partial \mathbf{r}_{\alpha'}} - \frac{1}{3}\sum_{\alpha''} \frac{\partial E_{\alpha''}}{\partial \mathbf{r}_{\alpha''}}, \tag{3.144}$$

où α indexe les coordonnées cartésiennes et $\mathbf{E}$ est le vecteur champ électrique local. Le tenseur $\hat{V}$ peut être calculé à partir de la densité électronique via

$$V_{\alpha\alpha'} = \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \left[\delta_{\alpha\alpha'} - \frac{(r_\alpha - r'_\alpha)(r_{\alpha'} - r'_{\alpha'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2} \right]. \tag{3.145}$$

Le formalisme PAW permet de déterminer $\rho(\mathbf{r})$ à l'aide de pseudopotentiels [97, 98]. Tout d'abord, il convient d'exprimer la densité électronique à partir de la pseudo-densité $\widetilde{\rho}(\mathbf{r})$ puis d'évaluer le terme correctif $\rho^{\mathrm{PAW}}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) &= \widetilde{\rho}(\mathbf{r}) + \rho^{\mathrm{PAW}}(\mathbf{r}), && (3.146)\\
\widetilde{\rho}(\mathbf{r}) &= 2\sum_n \langle \widetilde{\phi}_n^{(0)} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \widetilde{\phi}_n^{(0)} \rangle, && (3.147)\\
\rho^{\mathrm{PAW}}(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mathbf{R},n,J,J'} \langle \widetilde{\phi}_n^{(0)} | \widetilde{p}_{\mathbf{R},J} \rangle \\
&\times \left[\langle \varphi_{\mathbf{R},J} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \varphi_{\mathbf{R},J'} \rangle - \langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},J} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},J'} \rangle \right] \langle \widetilde{p}_{\mathbf{R},J} | \widetilde{\phi}_n^{(0)} \rangle. && (3.148)
\end{aligned}$$

La pseudo-densité est ainsi obtenue à partir des pseudo-fonctions d'onde fondamentales et le terme de correction $\rho^{\mathrm{PAW}}(\mathbf{r})$ dans le formalisme PAW est défini grâce aux (pseudo) fonctions d'onde partielles, $|\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},J}\rangle$ et $|\varphi_{\mathbf{R},J}\rangle$, du site atomique $\mathbf{R}$, où $J = nlm$ est le moment angulaire. Les contributions de chaque terme au tenseur EFG s'expriment via l'Éq. (3.145) et s'additionnent pour obtenir le tenseur total. Le terme correctif du tenseur EFG

$$\begin{aligned}
V^{(1)}_{\alpha\alpha'} &= \langle \widetilde{\phi}_n^{(0)} | \mathbf{r} \rangle \\
&\times \left[\langle \varphi_{\mathbf{R},J} | \frac{1}{3} \left[\delta_{\alpha\alpha'} - 3\frac{r_\alpha r_{\alpha'}}{r^2} \right] | \varphi_{\mathbf{R},J'} \rangle - \langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},J} | \frac{1}{3} \left[\delta_{\alpha\alpha'} - 3\frac{r_\alpha r_{\alpha'}}{r^2} \right] | \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},J'} \rangle \right] \langle \widetilde{p}_{\mathbf{R},J} | \widetilde{\phi}_n^{(0)} \rangle
\end{aligned}$$

est évalué grâce à la relation $|\varphi_{\mathbf{R},J}\rangle = |R_{\mathbf{R},nl}\rangle |Y_{lm}\rangle$ où la fonction d'onde partielle est décomposée en produit d'une fonction radiale et de l'harmonique sphérique. Il en résulte que

$$\langle \varphi_{\mathbf{R},J} | \frac{1}{3} \left[\delta_{\alpha\alpha'} - 3\frac{r_\alpha r_{\alpha'}}{r^2} \right] | \varphi_{\mathbf{R},J'} \rangle = \langle R_{\mathbf{R},nl} | \frac{1}{r^3} | R_{\mathbf{R},n'l'} \rangle \sum_{m''} c^{\alpha\alpha'}_{m''} \langle Y_{lm} | Y_{2m''} | Y_{l'm'} \rangle, \tag{3.149}$$

où le coefficient de Gaunt $\langle Y_{lm}|\,Y_{2m''}\,|Y_{l'm'}\rangle = \int Y^*_{lm}(\theta,\varphi)\,Y_{2m''}(\theta,\varphi)\,Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\,\sin\theta d\theta d\varphi$ est analytique et les coefficients $c^{\alpha\alpha'}_{m''}$ sont, quant à eux, définis par la relation

$$\sum_{m''} c^{\alpha\alpha'}_{m''}\,\langle \mathbf{r}|Y_{2m''}\rangle = \delta_{\alpha\alpha'} - 3\frac{r_\alpha r_{\alpha'}}{r^2}. \tag{3.150}$$

L'utilisation du formalisme PAW a été validée par Profeta *et al.* [98] en comparant leurs résultats avec les méthodes *all-electron*.

3.7.3 Prise en compte des vibrations

Les tenseurs d'écrantage magnétique $\hat{\sigma}$ et de gradient de champ électrique $\hat{V}$ sont définis dans une configuration atomique $\overline{\mathbf{R}}$ donnée, de sorte que $\hat{\sigma} \equiv \hat{\sigma}(\overline{\mathbf{R}})$ et $\hat{V} \equiv \hat{V}(\overline{\mathbf{R}})$. De ce fait, il s'agit d'observables que l'on peut évaluer via leur moyenne thermique (Éq. 3.86), suivant

$$\hat{\sigma}(T) = \langle\hat{\sigma}\rangle_T = \int d\overline{\mathbf{R}}\;\hat{\sigma}(\overline{\mathbf{R}})\;P(\overline{\mathbf{R}},T), \tag{3.151}$$

$$\hat{V}(T) = \langle\hat{V}\rangle_T = \int d\overline{\mathbf{R}}\;\hat{V}(\overline{\mathbf{R}})\;P(\overline{\mathbf{R}},T). \tag{3.152}$$

Les moyennes sont effectuées via la procédure d'échantillonnage Monte Carlo décrite à la Section 3.5.3 d), dans chaque échantillon et pour chacune des températures considérées.

3.7.4 Protocole de calcul

Le protocole à suivre pour calculer les tenseurs d'écrantage chimique et de gradient de champ électrique à température finie incluant les vibrations thermiques quantiques des noyaux atomiques est le suivant.

Dans un premier temps, les paramètres RMN sont calculés à partir de la structure à l'équilibre du matériau obtenu par diffraction des rayons X ou des neutrons. Ce calcul sert de référence pour la suite. La taille de la supercellule est choisie de manière à traiter correctement un solide désordonné par les fluctuations thermiques quantiques. Cette taille est compatible avec la grille de points $\mathbf{q}$ du calcul de phonons fait en amont de la génération des configurations. Ensuite, dans chacune des configurations générées, les paramètres RMN, pour chacun des noyaux de la cellule, sont calculés grâce au code GIPAW [79, 93] inclus dans la suite de codes QUANTUM ESPRESSO.

Chapitre 4

Validation du modèle théorique

La confiance n'exclut pas le contrôle

Alain Stary

Résumé La validité du modèle théorique, présenté au chapitre 3, est éprouvée dans le cas d'un composé modèle : l'oxyde de magnésium. La simplicité cristallographique et le comportement fortement harmonique de MgO en font un matériau modèle pour notre étude conjointe XANES-RMN théorique et expérimentale. Ce cas est traité en détail afin de montrer l'éventail d'informations que notre modèle peut révéler. Par la suite, dans le cas du XANES, une étude comparative avec les précédentes méthodes développées au laboratoire sur le corindon est présentée afin d'établir que cette nouvelle approche représente une avancée certaine du traitement des vibrations quantiques pour les spectroscopies XANES et RMN.

Sommaire

4.1 Système modèle : oxyde de magnésium MgO 82
4.1.1 Choix de MgO 82
4.1.2 Mise en œuvre 83
4.1.3 Résultats RMN 86
4.1.4 Résultats XANES 89
4.2 Étude comparative : cas du corindon 96
4.2.1 Méthodes de calcul 96
4.2.2 Comparaison entre les approches théoriques 98
4.3 Conclusion 100

4.1 Système modèle : oxyde de magnésium MgO

L'oxyde de magnésium (MgO) a tout d'abord été choisi comme composé de référence pour valider le modèle théorique mis en place au Chapitre 3. Après avoir présenté et expliqué le choix de ce composé, je présente l'étude combinée expérimentale-théorique de l'impact des vibrations quantiques et thermiques par les spectroscopies RMN et XANES. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans Physical Review B, disponible à la fin de ce manuscrit [222].

4.1.1 Choix de MgO

Nous présentons ici les raisons du choix de MgO comme composé de référence pour valider la méthode développée dans cette thèse. Cet isolant à grande bande interdite (7.8 eV [223]) ne présente pas de transition de phase, à pression ambiante, jusqu'à son point de fusion se situant à 3250 K [155]. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et possède 2 atomes par maille élémentaire. L'atome Mg occupe le site de Wyckoff $4a$ (0,0,0) et l'atome O occupe le site $4b$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ [224], ainsi l'atome Mg réside au centre d'un octaèdre régulier formé par les atomes O. Le paramètre de maille de MgO à température ambiante est de 4.21 Å [154] et il s'agit de la seule variable structurale dans MgO. Ainsi, la simplicité cristallographique de ce matériau en fait le candidat idéal pour observer l'effet des fluctuations thermiques des noyaux sur de grandes gammes de température.

La forme naturelle de MgO est la périclase. Ce minéral est d'une importance capitale en géologie car il s'agit du second minéral le plus abondant dans le manteau terrestre, particulièrement dans le manteau inférieur. Ces propriétés thermo-

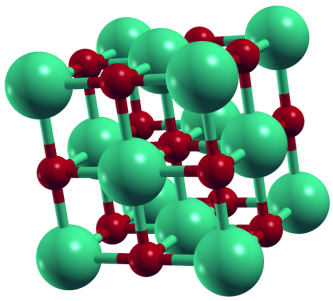

Figure 4.1 – Maille élémentaire de MgO. MgO cristallise dans une structure cubique à faces centrées, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille à température ambiante est 4.211 [154]. Les atomes de magnésium sont représentés en vert et les oxygènes en rouge. Dans le réseau composé des O, tous les sites octaédriques sont occupés par un Mg.

dynamiques et élastiques sous pression ont été étudiées en profondeur [225, 226] et comparées avec succès aux données expérimentales dans le cadre de l'approximation quasiharmonique. La structure de bande de MgO a été mesurée expérimentalement par Sangster [227] et un grand nombre d'études théoriques ont suivi [228, 229]. Il a ainsi été démontré que le comportement harmonique de MgO perdure jusqu'à la température de 1500 K [6, 230] et sa température de Debye a été calculée à 941 K [231]. Par conséquent, l'approximation quasiharmonique est une approche performante jusqu'à haute température et il est nécessaire de traiter les vibrations dans MgO de manière quantique.

4.1.2 Mise en œuvre

Les calculs présentés dans ce chapitre ont été effectués avec la distribution de code Quantum ESPRESSO [201]. Les calculs sont menés dans le cadre de la DFT et la fonctionnelle d'échange-corrélation est traitée dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) telle que paramétrée par Perdew *et al.* [181]. Les pseudopotentiels utilisés pour cette étude sont détaillés en Annexe dans le tableau A.1. La plupart des calculs ont été réalisés avec les pseudopotentiels *ultrasoft*, exception faite des calculs RMN où les *norm-conserving* ont été préférés.

La méthode détaillée dans la Section 3.5.3 a été appliquée, à partir des matrices dynamiques quasiharmoniques de MgO, en générant des configurations aléatoires avec le code sscha [195]. Les calculs XANES et RMN ont été réalisés pour des températures variant de 0 à 1273 K. Les paramètres de maille expérimentaux [154] ont été utilisés afin d'introduire les effets de la dilatation thermique, le calcul à 0 K a été fait en utilisant le paramètre de maille à 12 K [232] puisqu'il s'agit de la plus basse température mesurée expérimentalement.

La densité de charge auto-cohérente de l'état fondamental à une température donnée a été calculée pour la maille élémentaire au volume qui correspond à cette température. La zone de Brillouin est échantillonnée par une grille $4\times4\times4$ de points $\mathbf{k}$ suivant la méthode de Monkhorst-Pack [202]. L'énergie de coupure des fonctions d'ondes a convergé à 45 Ry. Ensuite, les matrices dynamiques ont été calculées sur deux grilles de points $\mathbf{q}$ de taille commensurable avec les supercellules qui seront respectivement utilisées ensuite pour les calculs RMN et XANES. Les interactions électrostatiques observables dans les isolants ont été traitées en calculant les charges efficaces de Born et le tenseur diélectrique [187]. La Fig. 4.2 présente les diagrammes de dispersion des phonons pour les volumes correspondants aux températures de 0

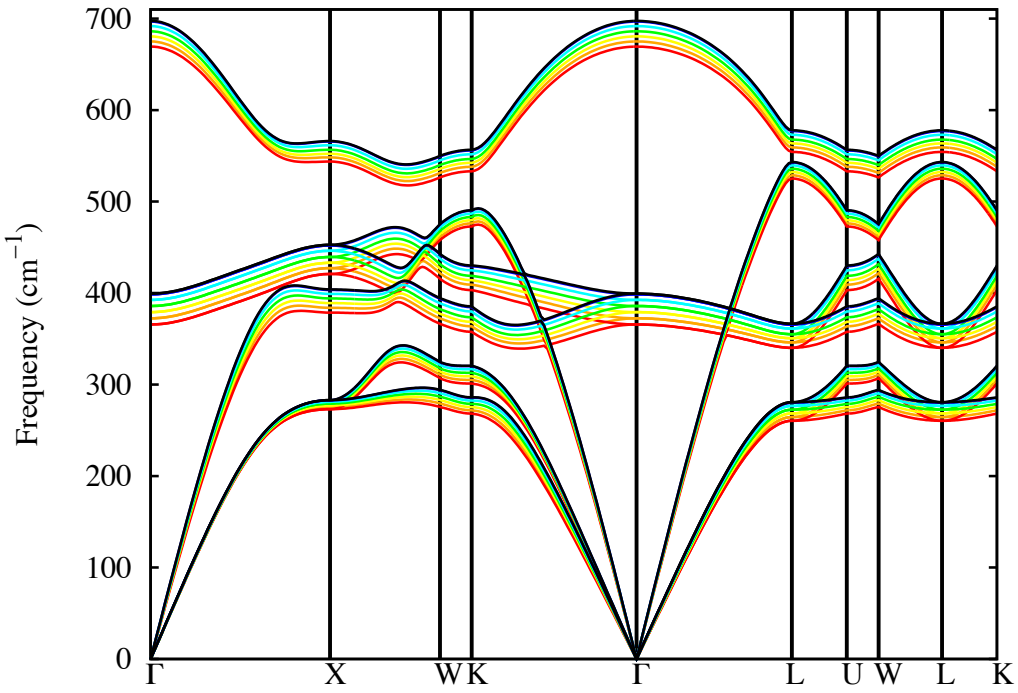

Figure 4.2 – Diagrammes de dispersion des phonons dans MgO calculés aux volumes correspondants aux températures de 0 à 1273 K. On constate que la fréquence des bandes diminue à mesure que le volume croît.

à 1273 K. La dispersion des phonons calculée à 300 K est en accord avec les données expérimentales de Sangster *et al.* [227].

À chaque température, les calculs RMN ont été effectués dans des supercellules $2 \times 2 \times 2$ contenant 64 atomes. La zone de Brillouin a été échantillonnée par une grille $2 \times 2 \times 2$ de points $\mathbf{k}$ et une énergie de coupure de 90 Ry a été nécessaire. La convergence du déplacement chimique a été atteinte pour 10 configurations à chaque température. Ainsi, pour une température donnée, 640 tenseurs d'écrantage magnétique isotropes (320 pour Mg ou O) ont été calculés et moyennés pour chacun des noyau. La référence $\boldsymbol{\sigma}_{\text{ref}}$ pour le déplacement chimique a été choisie de sorte que les valeurs expérimentales et théoriques soient identiques à 300 K. Les constantes de couplage quadripolaire C_Q (Éq. 3.143) se sont avérées nulles à chaque température. Ce résultat est cohérent avec la symétrie du cristal et est conforté par les résultats expérimentaux [233].

À chaque température, les spectres XANES ont été calculés dans des supercellules $3 \times 3 \times 3$ contenant 216 atomes : 108 atomes O, 107 atomes Mg et 1 atome absorbeur Mg*, contenant un trou sur son orbitale $1s$, positionné sur un site Mg

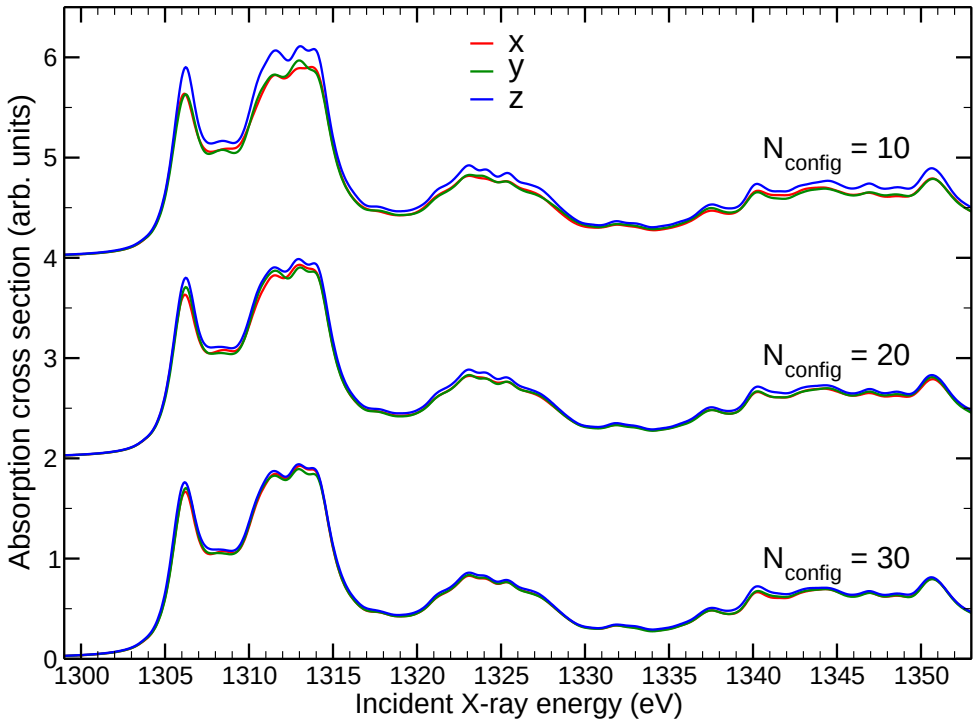

Figure 4.3 – Convergence de l'isotropie du calcul XANES, au seuil K de Mg dans MgO à 300 K, en fonction du nombre de configurations. On peut considérer que la convergence est atteinte à $N_{\text{config}} = 30$.

quelconque. Pour chaque configuration, la densité de charge auto-cohérente a été calculée au point Γ de la zone de Brillouin avec une énergie de coupure de 45 Ry, puis les spectres XANES ont été calculés sur une grille de points $\mathbf{k}$ $4 \times 4 \times 4$ avec un paramètre d'élargissement constant $\gamma = 0.5$ eV. Les spectres XANES polarisés sont calculés de sorte que le vecteur de polarisation $\hat{\mathbf{e}}$ soit parallèle à chaque axe cartésien. Après application du *core-level shift*, ils sont ensuite moyennés pour donner le spectre XANES isotrope. La convergence a été vérifiée de sorte que les spectres polarisés moyens, selon x, y et z, soient superposables quelque soit l'axe cartésien car il s'agit du comportement attendu dans un cristal cubique. La Fig. 4.3 montre que la convergence a été raisonnablement atteinte pour 30 configurations à chaque température. Pour finir, tous les spectres moyens sont décalés de 1303.8 eV, de sorte que le seuil d'absorption du calcul soit à la même énergie que celui de l'expérience à 300 K.

L'interprétation des spectres XANES a été réalisée en calculant les densités d'états locales et partielles dans les configurations aléatoires à l'aide de projections de Löwdin sur une grille $4 \times 4 \times 4$ de points $\mathbf{k}$ avec un paramètre d'élargissement Gaussien de 0.3 eV. Nous avons décidé de fournir également une interprétation graphique de la densité d'état via la représentation des isosurfaces de $\mathrm{sign}(\psi_{\mathrm{LUB}})\,|\psi_{\mathrm{LUB}}|^2$,

où ψ_{LUB} est la fonction d'onde électronique de la plus basse bande inoccupée et $\text{sign}(f) = \pm 1$, selon le signe du terme évalué. Le niveau de l'isosurface est fixé à $6\ 10^{-4}\ a_0^{-3}$, avec a_0 le rayon de Bohr.

4.1.3 Résultats RMN

La Fig. 4.4 présente la dépendance thermique du déplacement chimique isotrope δ_{iso} de ^{25}Mg et ^{17}O dans MgO, calculée en considérant uniquement la dilatation thermique (triangles) et notre modèle théorique (QHA, cercles) jusqu'à la température de 1273 K. Les valeurs théoriques sont comparées aux données expérimentales (diamants) provenant de la Réf. [113]. Tout d'abord, si on considère uniquement la dilatation thermique, on constate que le déplacement chimique de ^{25}Mg diminue avec la température contrairement à ce que montre l'expérience. Pour chaque noyau, la prise en compte des fluctuations atomiques est nécessaire car cela améliore l'accord avec l'expérience, particulièrement dans le cas de ^{25}Mg : le déplacement chimique augmente avec la température.

L'évolution linéaire du déplacement chimique avec les températures observées entre 300 et 1273 K confirme les précédentes études théoriques menées par Rossano *et al.* [151] en 2005 et Monserrat *et al.* [152] en 2014, en présentant toutefois un meilleur accord avec l'expérience. Les variations en température des déplacements chimiques sont rassemblées dans le tableau 4.1. La méthode mise en œuvre par Rossano *et al.* [151], similairement à la nôtre, est un échantillonnage de type Monte Carlo. Les différences entre nos résultats proviennent principalement du fait que, dans notre travail, les matrices dynamiques et les fonctions d'ondes vibrationnelles sont calculées avec plus de précision. En effet, leurs calculs sont effectués dans l'approximation de la densité locale (LDA) qui est connue pour sous-évaluer les paramètres de maille. De plus, le nombre de configurations considérées est inférieur : 4 à 300 K, et 8 à 620, 960 et 1300 K. Dans leur travail récent, Monserrat *et al.* [152] considèrent que le couplage entre les phonons et le déplacement chimique est quadratique, et est traité par un développement de Taylor au second ordre. Cependant, cette méthode ne tient pas compte de la dilatation thermique et la dépendance à la température de chaque noyau est identique, contrairement aux observations expérimentales.

La variation du déplacement chimique observée entre 300 et 1273 K provient d'une combinaison entre la dilatation thermique et la dynamique des noyaux. La somme de ces deux effets est constante à basse température, entre 0 et 100 K, où

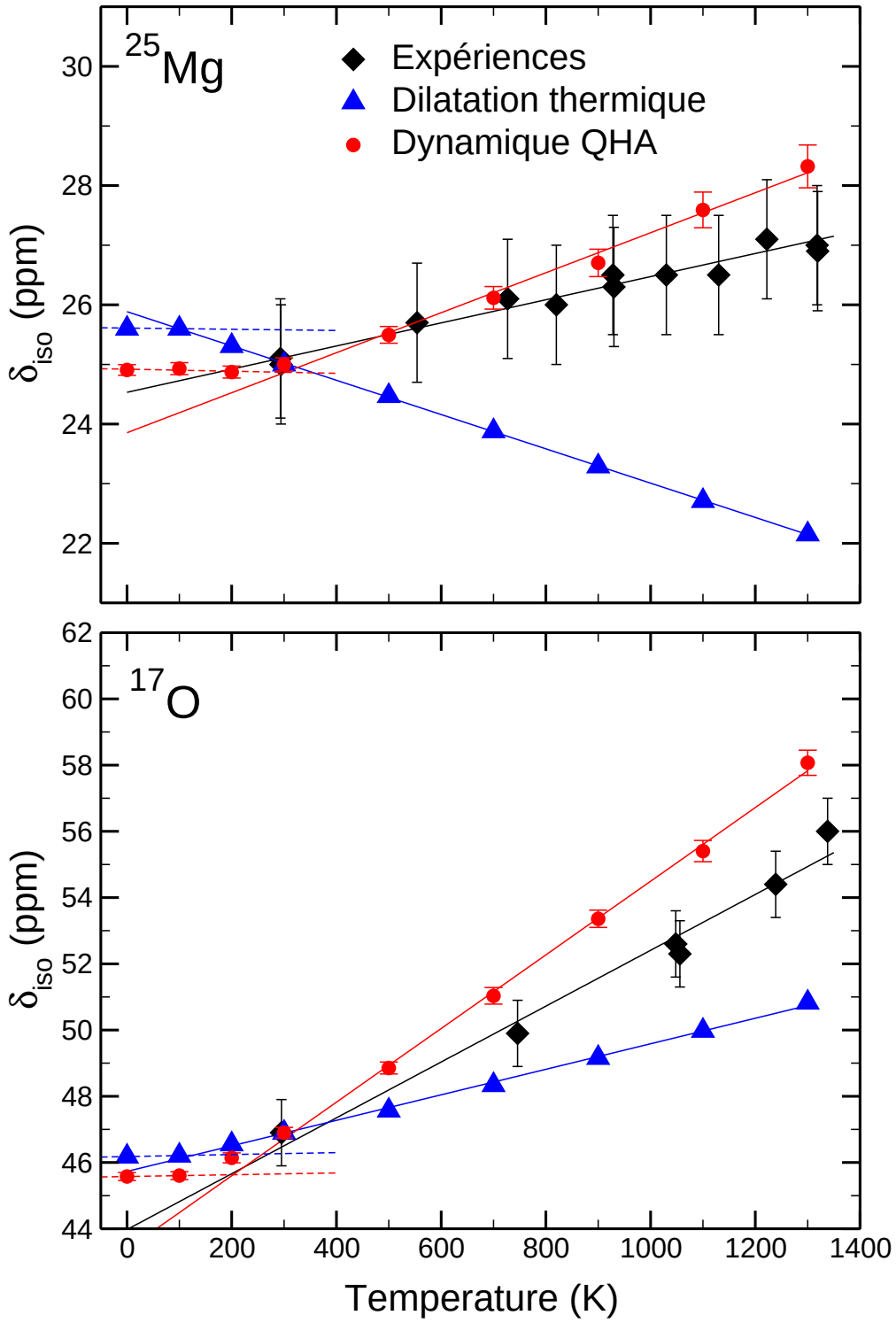

Figure 4.4 – Déplacements chimiques isotropes en température de ^{25}Mg et ^{17}O obtenus expérimentalement (diamants) [113], calculés dans l'approximation quasiharmonique (QHA, cercles) et considérant uniquement la dilatation thermique (triangles). Les régressions linéaires sont présentées pour chaque jeu de données. Dans le calcul QHA, deux contributions linéaires indépendantes sont observées : de 0 à 100 K et de 300 à 1273 K. Les barres d'erreurs expérimentales sont tirées de l'article original et sont de ± 1 ppm tandis que dans le calcul les barres d'erreurs QHA correspondent à l'incertitude statistique (Éq. 3.88).

la dilatation thermique est nulle et la dynamique des noyaux se réduit à un terme constant que nous notons $\Delta_{\text{zpe}} \equiv \delta_{\text{iso}}^{\text{qha}}(0\ K) - \delta_{\text{iso}}^{\text{dilat}}(0\ K)$ (Fig. 4.4). Les corrections de point zéro du déplacement chimique de ^{25}Mg et ^{17}O sont évaluées à $\Delta_{\text{zpe}}(^{25}\text{Mg}) = 0.69$ ppm et $\Delta_{\text{zpe}}(^{17}\text{O}) = 0.60$ ppm, respectivement. Au-delà de 300 K, l'effet sur le déplacement chimique de la dynamique des noyaux surpasse la dilatation thermique. Enfin, dans la région intermédiaire, entre 100 et 300 K, on observe une compétition entre les deux effets résultant en une courbure dans l'évolution du déplacement chimique des deux noyaux.

Il reste à déterminer l'origine des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées avec notre approche. La surestimation de l'évolution en température des déplacements chimiques pour chaque noyau peut être reliée à une défaillance de la GGA. En effet, cette dernière est connue pour sous-estimer les fréquences des modes phonons [234]. Les fonctionnelles GGA plus avancées, telles que la WC [235] et la PBEsol [236], décrivent mieux les propriétés structurales et pourraient améliorer l'accord théorie-expérience. Ensuite, on sait également que dans les composés ioniques contenant des cations alcalino-terreux, les corrélations théorie-expérience des paramètres RMN sont déviées de la pente idéale de 1 [237]. Dans le cas de CaO, il a été observé que la diminution de la longueur de la liaison Ca-O induit une hybridation artificielle entre les états vides Ca-3d et les états occupés O-2p. Profeta *et al.* [238] ont traité ce problème en augmentant artificiellement de 3.2 eV l'énergie des orbitales 3d, du pseudopotentiel de Ca. Cet effet peut se produire dans le cas de MgO, même si c'est probablement à une échelle moindre. Ainsi, le fait que les orbitales 3d soient positionnées trop bas en énergie altère les calculs de déplacements chimiques. Laskowski *et al.* [237] ont utilisé la GGA+U [239] pour ouvrir la bande interdite en DFT et augmenter les énergies des états 3d du cation, sans grand succès dans le cas de MgO. Enfin, on pourrait imaginer que la QHA est une approximation trop forte, mais cette théorie reproduit efficacement les propriétés dynamiques de MgO jusqu'à 1100 K sous conditions de pression ambiante [226]. Pour aller au-delà de la QHA, les effets anharmoniques dans des systèmes périodiques peuvent être inclus à l'aide de deux méthodes [195, 240]. Le code SSCHA [195], utilisé pour construire les configu-

Table 4.1 – Variation avec la température des déplacements chimiques δ_{iso} entre 300 et 1273 K, en ppm K^{-1}. Les valeurs données sont les pentes des régressions linéaires. Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques obtenues avec notre méthode QHA et fournies dans les Réfs. [151, 152].

Noyau	Exp. [113]	QHA	Calc. [151]	Calc. [152]
^{25}Mg	0.002	0.003	0.004	0.005
^{17}O	0.008	0.010	0.011	0.005

rations atomiques, permet de calculer les corrections anharmoniques jusqu'au 4ème ordre en minimisant l'énergie libre du cristal par rapport aux forces interatomiques, de manière autocohérente. J'aurais pu évaluer l'importance des contributions anharmoniques dans MgO, et d'autres composé plus fortement anharmoniques, via cette méthode mais le temps a manqué. Une alternative est la méthode VSCF (*Vibrational Self-Consistent Field*) développée par Monserrat *et al.* [240] et qui a permis l'étude de la métallisation de l'hélium sous pression extrême [152]. Cette approche consiste à explorer le bas de la surface d'énergie de Born-Oppenheimer et à déterminer la fonction d'onde vibrationnelle de manière autocohérente.

4.1.4 Résultats XANES

La Fig. 4.5(a) présente les spectres XANES enregistrés au seuil K de Mg sur la ligne LUCIA. Tandis que les structures fines XANES (B, C, et D) sont progressivement atténuées à mesure que la température augmente, le pic du préseuil P croît et se décale vers les plus basses énergies. Dans une moindre mesure, un décalage en énergie est également observé sur le pic principal A et les structures suivantes. Comme déjà évoqué, ces effets liés à la température ont également été observés au seuil K de Al dans le corindon (α-Al_2O_3) et le béryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) [109] dans le cadre de la thèse de Manuel [167]. Les spectres XANES théoriques, pour des températures variant de 0 à 1273 K, sont présentés sur la Fig. 4.5(b). Les calculs reproduisent très bien l'évolution en température des spectres expérimentaux, et ce sur toute la gamme de rayons X étudiée comme le montre les différences de chaque spectre avec celui à température ambiante. Toutefois, l'intensité du préseuil théorique est sous-estimée. À 300 K, les rapports d'intensité P/A expérimentaux et théoriques sont de 1/5 et 1/7, respectivement. Pour améliorer l'accord expérience-théorie sur ce point, on pourrait évaluer les effets anharmoniques en allant au-delà de la QHA comme cela est possible avec le code SSCHA [195]. Toutefois, dans le cas de MgO, on n'attend pas d'importantes contributions anharmoniques. Ce désaccord peut aussi provenir du fait que l'on ait limité le développement au premier ordre en G_0 dans la section efficace d'absorption X de l'Éq. (3.95). L'implémentation du terme supplémentaire $\sigma_2(\hbar\omega)$ (Éq. 3.119) devrait probablement améliorer les résultats.

La variation de la position des pics P et A, en fonction de la température, est présentée sur la Fig. 4.6. Sur un intervalle de température de 300 à 1273 K, l'accord expérience-théorie est satisfaisant. Les variations théorique et expérimentale de la position du pic P sont respectivement de 0.55 eV et 0.41 eV. Dans le cas du pic A, la variation expérimentale est de 0.17 eV contre une valeur théorique de 0.12 eV.

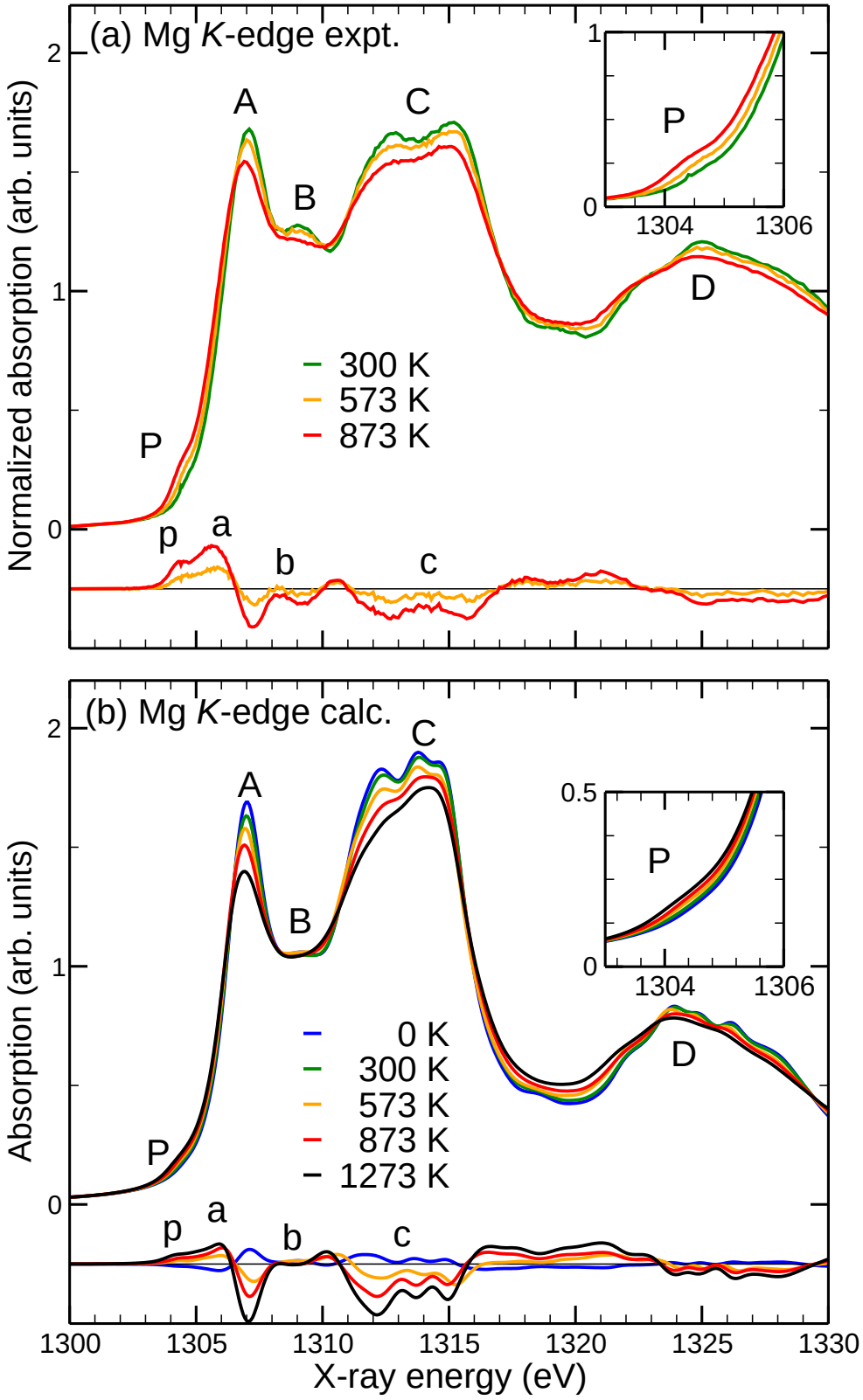

Figure 4.5 – Spectres XANES au seuil *K* de Mg dans MgO : expérimentaux (a) et théoriques dans le cadre de la QHA (b), pour des températures jusqu'à 1273 K, les différences de chaque spectre par rapport à la température ambiante sont également représentées.

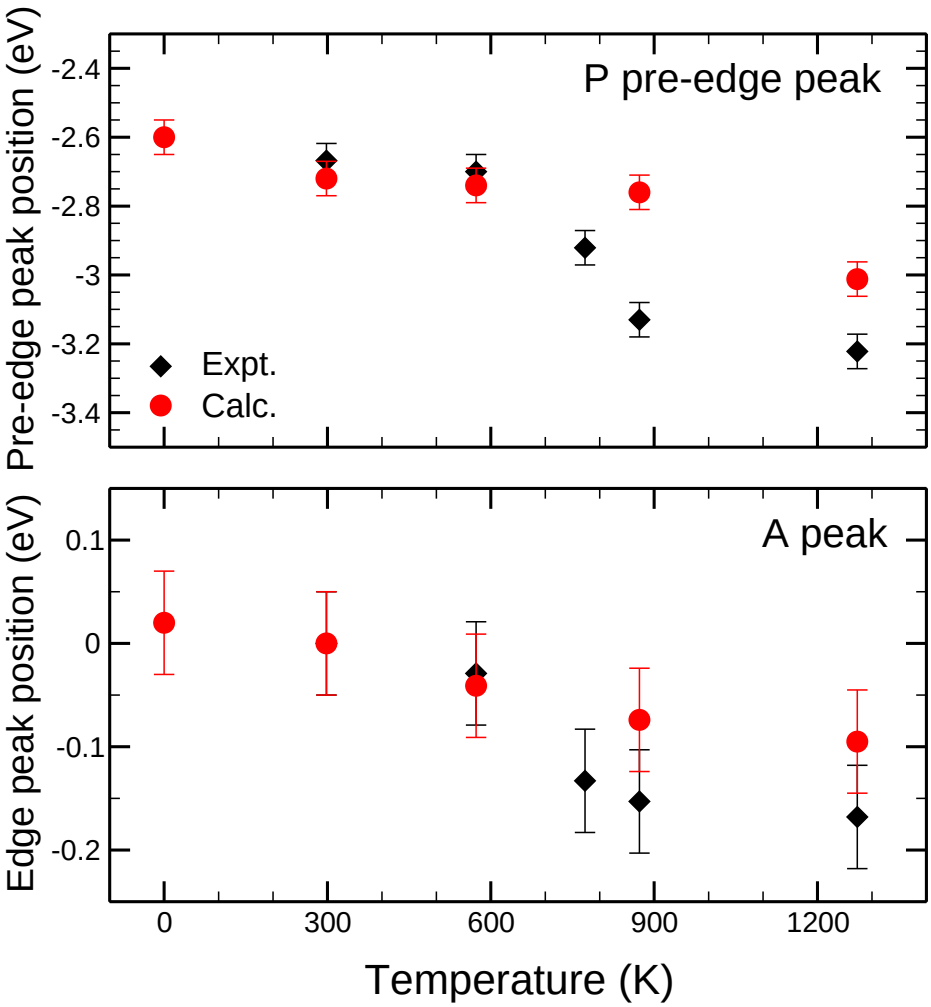

Figure 4.6 – Variations expérimentales et théoriques, en fonction de la température, de l'énergie des pic P (haut) et A (bas) par rapport au pic A à 300 K.

Ces résultats sont similaires à ceux observés au seuil K de Al dans le corindon où la position du préseuil diminue d'environ 0.4 eV entre 300 et 930 K [109]. L'origine de ces décalages peut être reliée à la variation en température de la bande interdite électronique. En effet, dans MgO, des mesures de réflectivité optique ont montré que la largeur de la bande interdite diminue de 0.91 eV entre 300 et 1273 K [241]. De plus, l'interaction électron-phonon contribue plus que la dilatation thermique au rétrécissement de la bande interdite [242, 243]. Nous avons donc évalué la bande interdite à chaque température $E_{\text{gap}}(T)$ via l'équation suivante [244]

$$E_{\text{gap}}(T) = \int d\overline{\mathbf{R}}\; E_{\text{gap}}(\overline{\mathbf{R}})\; P(\overline{\mathbf{R}}, T). \tag{4.1}$$

Dans la pratique, il s'agit de faire la moyenne des bandes interdites calculées pour chacune des configurations atomiques pour une température donnée. Sur la même

gamme de température que les Refs. [241–243], nos calculs rendent compte d'une diminution de la bande interdite électronique de 0.78 eV, ce qui est du même ordre que les résultats expérimentaux, tandis que la diminution liée uniquement à la dilatation thermique n'est que de 0.3 eV.

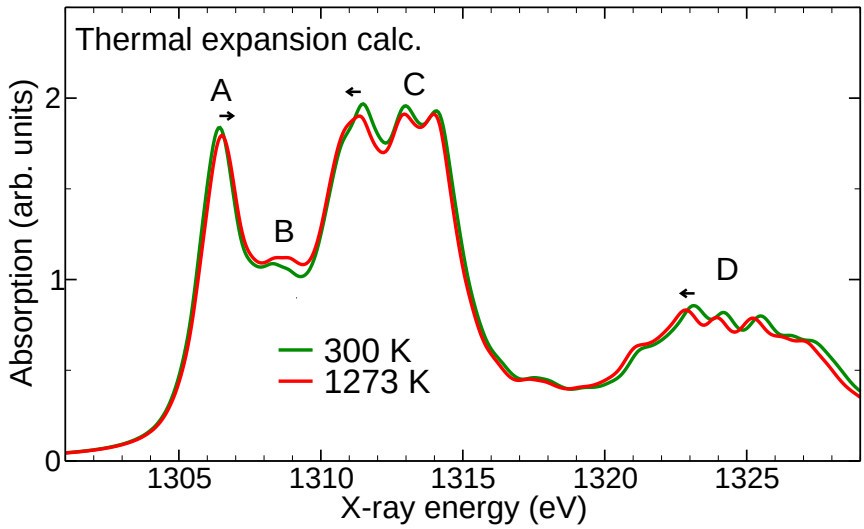

Figure 4.7 – Spectres XANES au seuil K de Mg dans MgO, calculés aux températures de 300 et 1273 K, en tenant compte uniquement de la dilatation thermique. Le spectre se contracte sous l'effet de la dilatation : le pic A se décale vers les plus hautes énergies tandis que les structures C et D bougent vers les plus basses énergies.

Le décalage énergétique ne concerne pas uniquement les pics P et A puisqu'il est visible également sur tout le spectre. En effet, le pic D se décale d'environ 0.1 eV vers les plus basses énergies lorsque la température croît. Ce décalage est en accord avec la règle empirique de Natoli qui affirme que l'énergie des pics diminue lorsque la distance interatomique augmente : $Ed^2 = \text{cste}$ [245]. Par conséquent, ce comportement peut être relié à la dilatation thermique. Pour en avoir le cœur net, sur la Fig. 4.7 sont présentés les spectres XANES au seuil K de Mg dans MgO calculés aux températures de 300 et 1273 K en prenant en compte uniquement la dilatation thermique. Le spectre à 1273 K est plus contracté que celui à 300 K. Les pics C et D se décalent vers les plus basses énergies avec l'augmentation de la distance interatomique comme observé expérimentalement. Au contraire, le pic A se décale vers les plus hautes énergies ce qui s'oppose à l'expérience. Ainsi, la dilatation thermique n'explique pas totalement les décalages en énergie des pics XANES expérimentaux, particulièrement à basse énergie où les vibrations sont nécessaires à la reproduction des positions spectrales correctes.

Des études antérieures ont montré que le pic P provient de transitions $1s \rightarrow 3s$, interdites par la règle de sélection dipolaire, qui sont induites par les vibrations [108,

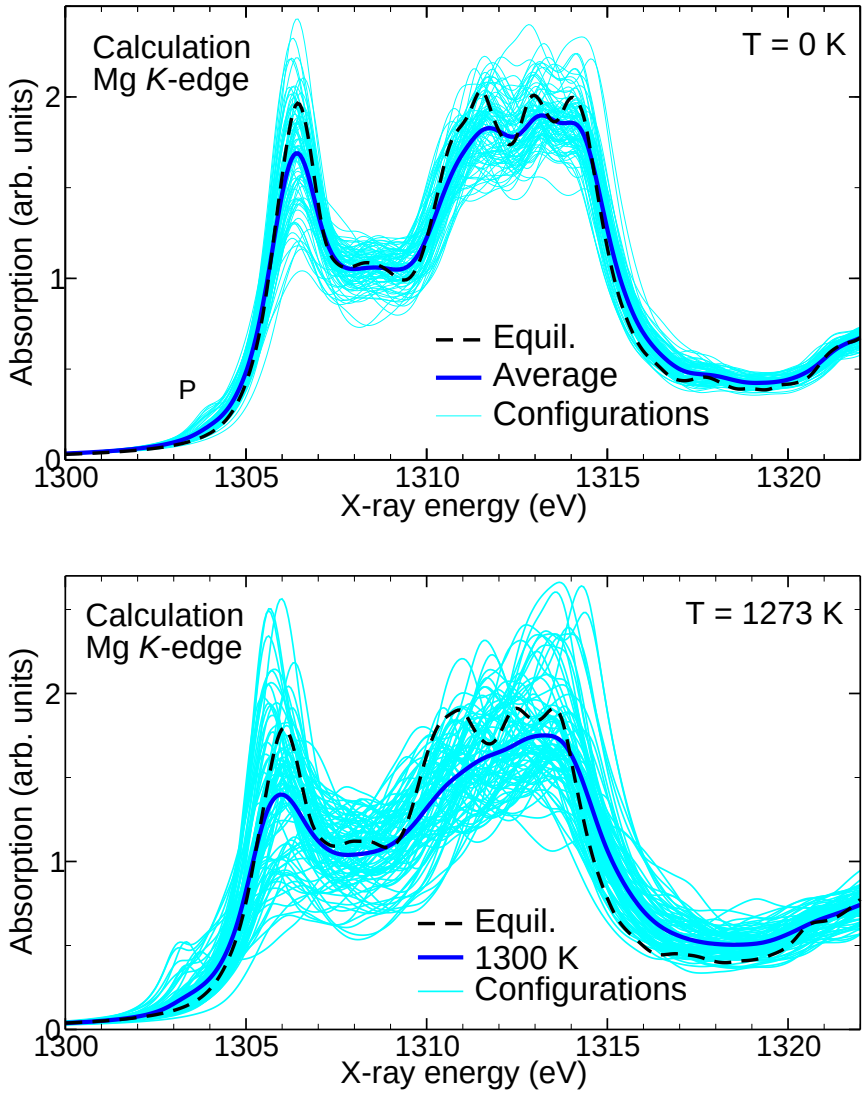

Figure 4.8 – Impact de la température sur le spectre XANES au seuil *K* de Mg dans MgO calculés à 0 et 1273 K. À 0 K, l'influence du *zero-point motion* seul est évalué. Le spectre en pointillés est obtenu avec les atomes fixés à leurs positions d'équilibre dans le volume expérimental correspondant. Le spectre en gras est la moyenne des 30 spectres correspondant aux configurations représentées en bleu clair à l'arrière-plan. Le volume à 12 K a été utilisé dans le calcul à 0 K.

109]. On est en droit de se demander à partir de quelle température les vibrations font émerger un préseuil. À 0 K seules subsistent les fluctuations quantiques des noyaux : le *zero-point motion*. La Fig. 4.8(a) compare les spectres XANES théoriques obtenus à 0 K, incluant ou pas le *zero-point motion* : en pointillés, le spectre à 0 K dans la configuration atomique d'équilibre, en trait plein noir, le spectre calculé dans notre approche QHA et en arrière-plan, les spectres individuels. On sait que l'influence des phonons sur les spectres XANES est mise en évidence par deux caractéristiques principales. Tout d'abord, similairement à une convolution et en accord avec les théories de Fujikawa [125–127], l'inclusion des fluctuations quantiques 0 K atténue

globalement le spectre XANES. En second lieu, le *zero-point motion* induit un pic de préseuil qui est totalement absent dans le cas où les atomes sont fixés à leur position d'équilibre. La Fig. 4.8 met aussi en évidence l'origine quantique du préseuil. La Fig. 4.5(b) souligne le rôle des effets quantiques jusqu'à la température ambiante par les faibles différences dans les intensités de préseuil calculées entre 0 et 300 K.

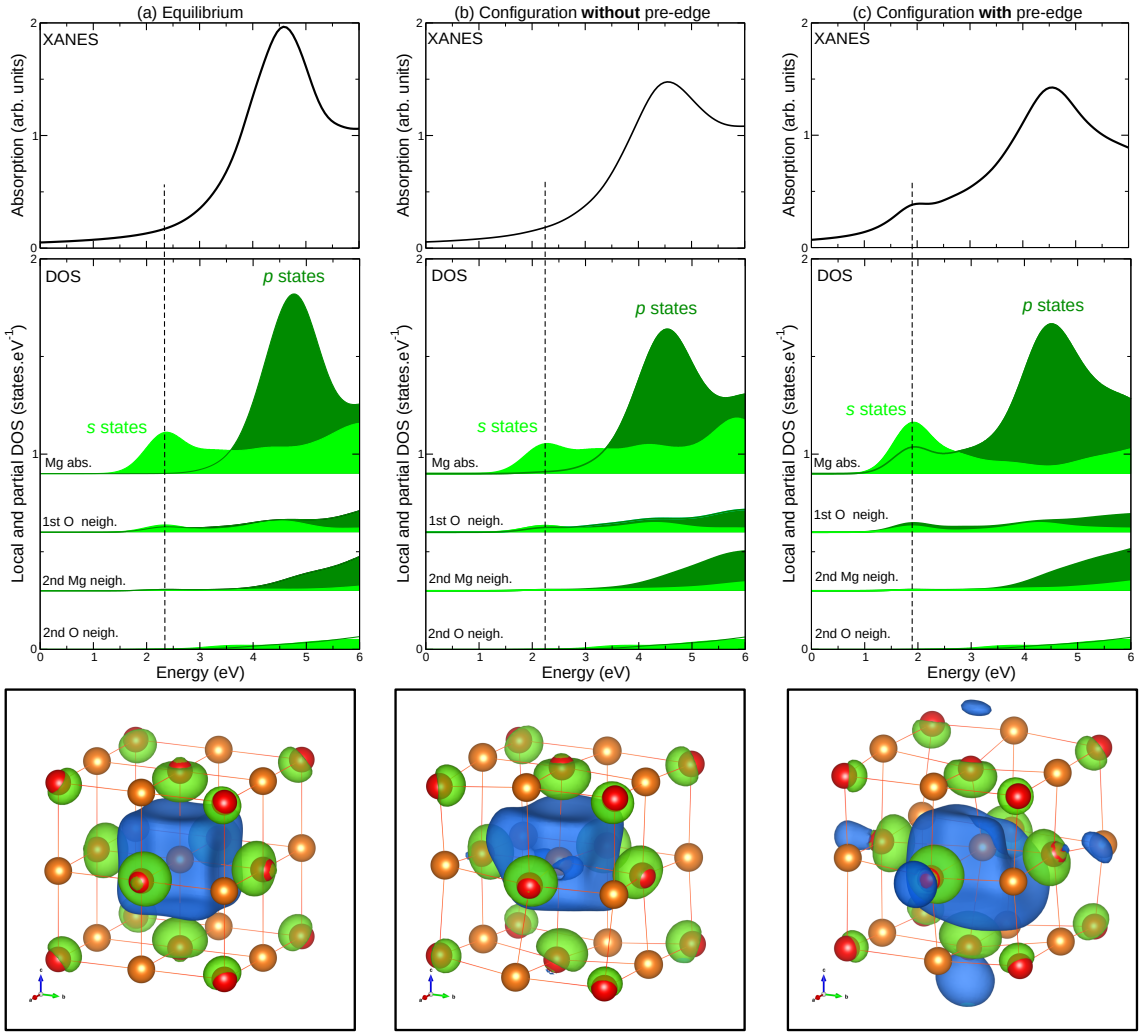

Figure 4.9 – Analyse du préseuil. Trois configurations à 1273 K sont présentées : la structure d'équilibre (a), une configuration individuelle ne conduisant pas à un pic dans le préseuil (b) et une configuration individuelle qui conduit à un pic de préseuil (c). Panneaux supérieurs : spectres XANES théoriques au seuil K de Mg. Panneaux centraux : densités d'états électroniques locales et partielles. Panneaux inférieurs : isosurfaces de $\mathrm{sign}(\psi_{\mathrm{lub}})\,|\psi_{\mathrm{lub}}|^2$, où ψ_{lub} est la fonction d'onde électronique de la plus basse bande inoccupée, dont l'énergie est indiquée par la ligne verticale en pointillés dans les panneaux supérieurs et intermédiaires (les signes négatifs et positifs sont respectivement colorés en vert et bleu). Les atomes de Mg sont affichés en orange et les O en rouge. Les isosurfaces sont représentés sur l'atome Mg absorbeur. La valeur de l'isosurface est fixée à $6 \times 10^{-4}\ a_0^{-3}$, où a_0 est le rayon de Bohr.

Les spectres des configurations présentent une forte dispersion autour du spectre moyen présenté à la Fig. 4.8 et cette dispersion augmente avec la température (Fig. 4.8). Quelle que soit la température, certains spectres individuels présentent

un fort pic P alors que d'autres n'en ont pas. Deux configurations à $T = 1273$ K ont été sélectionnées : l'une, telle que le spectre associé comporte un préseuil et l'autre pas. Ces configurations ont été analysées à l'aide des DOS locales et partielles [Fig. 4.9(b,c)]. À titre de comparaison, la Fig. 4.9(a) présente le cas où les atomes sont fixés à leurs positions d'équilibre dans le volume correspondant à $T = 1273$ K. Les DOS locales et partielles représentées sur la Fig. 4.9, pour les 3 situations sont les densités d'états s et p vides projetées sur (i) l'atome Mg absorbeur, (ii) les O premiers voisins, (iii) les Mg seconds voisins et (iv) les O troisièmes voisins. Quelle que soit la configuration, les DOS projetées sur le Mg diffèrent beaucoup selon qu'il comporte un trou de cœur $1s$ (cas i) ou pas (cas iii). Le trou de cœur impacte fortement les états s et p vides de Mg créant deux pics localisés qui coïncident avec les pics P et A des spectres XANES correspondants. Le pic P est visible uniquement s'il y a une hybridation $s-p$ des états de l'atome Mg absorbeur [Fig. 4.9(c)]. En outre, cette hybridation $s-p$ des états électroniques de l'atome Mg absorbeur induit une plus importante DOS p de l'oxygène. Puisque nous observons un spectre individuel associé à une configuration donnée, il est possible de chercher une éventuelle corrélation entre la distorsion du site Mg induite par les vibrations et la présence de P. Dans ce but, nous avons calculé l'élongation quadratique et la variance angulaire de l'octaèdre distordu, selon la convention de Robinson *et al.* [246, 247], puis nous avons calculé l'élongation longitudinale ($|\alpha|$) et le cisaillement ($|\psi|$) de l'octaèdre distordu dans la convention de Ghose et Tsang [248]. Malheureusement, il n'est pas évident de dégager des arguments géométriques de la distortion du site de l'atome absorbeur permettant de prédire l'apparition de P ou de l'hybridation $s-p$. De ce fait, dans le but d'éclaircir l'effet de la distorsion du site de Mg, dans les configurations sélectionnées, sur l'hybridation $s-p$, nous avons calculé l'isosurface de la plus basse bande électronique inoccupée, ce qui donne une représentation graphique de l'état électronique sondé par le pic P. Dans la configuration d'équilibre, l'isosurface présente une centrosymétrie cubique [Fig. 4.9(a)]. Les distorsions du cristal impactent fortement $\pm|\psi_{\mathrm{LUB}}|^2$ [Fig. 4.9(b)], toutefois ce n'est pas suffisant pour créer un pic de préseuil. Le pic P émerge lorsque la distorsion de l'octaèdre MgO_6 induit un caractère p sur les atomes O voisins comme observé sur la Fig. 4.9(c). Pour conclure, briser la symétrie est nécessaire pour induire l'hybridation $s-p$ et la transition interdite $1s \rightarrow 3s$ mais ce n'est pas suffisant.

4.2 Étude comparative : cas du corindon

À ce stade, il reste deux questions : Peut-on extrapoler les résultats obtenus pour MgO à d'autres oxydes d'éléments légers ? Et, dans le cas du XANES, où se situe notre travail par rapport aux approches existantes ? Pour traiter ces deux questions, nous nous intéressons au seuil K de Al dans le corindon (α-Al_2O_3). Ce matériau cristallise dans le système $R\bar{3}c$ où le cation Al occupe le site de Wyckoff $12c$. De plus, la valeur élevée de la température de Debye du corindon $\Theta_D = 1042$ K [249] souligne l'importance de fournir un traitement quantique des vibrations jusqu'à une haute température. Ainsi, nous proposons une étude comparative de notre méthode et de deux précédentes approches théoriques préalablement développées au laboratoire, toutes deux appliquées au corindon. La première approche, dite *Absorbing-Atom Displacements* (AAD), est une approximation où seul l'atome absorbeur effectue de petits déplacements dans la configuration atomique à l'équilibre [109]. La seconde approche, dans l'approximation *Crude* Born-Oppenheimer (CBO), consiste à déplacer la fonction d'onde initiale $1s$ dans la configuration atomique d'équilibre [124]. Les résultats présentés ci-après font l'objet d'un acte de congrès accepté dans le Journal of Physics : Conference Series, dans le cadre de la conférence XAFS15 qui s'est tenue au Karlsruhe Institute of Technology (KIT). Cet acte de congrès est inclus dans l'Annexe C [250].

4.2.1 Méthodes de calcul

Tous les calculs de spectres XANES effectués dans ce chapitre ont été obtenus suivant la paramétrisation PBE de la GGA [181], avec les pseudopotentiels de type *norm-conserving* ayant servi dans la Réf. [109]. Les détails de construction sont décrits dans le Tab. A.1, en Section A.3 de l'Annexe A. L'énergie de coupure associée à ces calculs est de 80 Ry.

a) Méthode QHA

La méthode présentée dans la Section 3.6 est appliquée au seuil K de Al dans le corindon α-Al_2O_3 à 0, 298, 650 et 930 K. À chaque température, les paramètres de maille expérimentaux ont été considérés, en notant toutefois que ce sont ceux à 100 K qui ont servi au calcul à 0 K [157, 159]. Les matrices dynamiques ont été calculées sur une grille $3 \times 3 \times 3$ de points $\mathbf{k}$, avec une énergie de coupure de 45 Ry, avec des pseudoptentiels de type *ultrasoft*. Pour chaque température, nous avons considéré 50

supercellules trigonales $2\times2\times2$, incluant chacune un trou de cœur $1s$ sur un site Al aléatoirement choisi. Les densités de charge électroniques ont été calculées au point Γ de la zone de Brillouin tandis que les spectres XANES l'ont été sur un maillage $4\times4\times4$ de points $\mathbf{k}$, à l'aide d'un paramètre d'élargissement $\gamma = 0.4$ eV [210]. Les spectres moyens ont été décalés de 1565 eV afin de faire coïncider les raies blanches des spectres expérimentaux et théoriques à 300 K.

b) Absorbing Atom Displacement : AAD

Le modèle AAD considère uniquement le mouvement de l'atome absorbeur dans la configuration atomique à l'équilibre. Les déplacements de l'atome absorbeur ont été discrétisés sur une grille cubique tridimensionnelle de 361 points, qui est une version $3\times3\times3$ du cube de 21 points représenté sur la Fig. 4.10. Ce faisant, l'atome absorbeur peut sonder un volume $V = \left(2U_{\text{moy}}\right)^{3/2}$, où U_{moy} est la valeur moyenne de la matrice des paramètres thermiques U, qui peut être mesurée par diffraction des rayons X ou des neutrons. Dans la pratique il a fallu adapter la valeur afin de ne pas surévaluer l'intensité du préseuil [109]. Cette méthode est donc paramétrée par les données expérimentales. Les spectres XANES sont calculés pour chacun des déplacements finis, puis une moyenne pondérée est effectuée, selon

$$\frac{1}{a^3}\int_{\text{cube}} d\mathbf{R}_{\text{abs}}\ \sigma(\hbar\omega;\mathbf{R}_{\text{abs}})\ \varrho(\mathbf{R}_{\text{abs}}) = \frac{1}{360}\left(-496f_m + 128f_r + 8f_f + 5f_v\right) + O(a^6), \tag{4.2}$$

où f_m est la valeur au centre du cube (point rouge), f_r la somme des valeurs aux points roses, f_f la somme des valeurs au centre de chaque faces (points verts) et f_v est la somme des valeurs aux sommets du cube (points bleus) et la distribution de déplacements atomiques $\varrho(\mathbf{R})$ est définie par

$$\varrho(\mathbf{R}) = \exp\left(-\frac{\mathbf{R}\cdot U\cdot\mathbf{R}}{2}\right). \tag{4.3}$$

c) *crude* Born-Oppenheimer : CBO

À partir de la section efficace d'absorption X standard (Éq. 3.89), Brouder *et al.* [124] ont dérivé une expression maniable de la section efficace d'absorption X, en supposant que l'énergie vibrationnelle du cristal est négligeable devant la résolution expérimentale γ, en se plaçant dans l'approximation CBO qui néglige la variation des fonction d'ondes électroniques de l'état final en réponse à de faibles déplacements

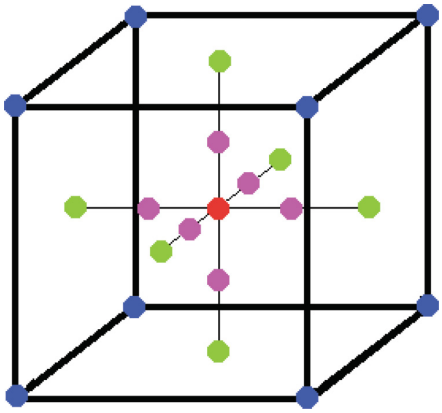

Figure 4.10 – Représentation graphique, extraite de la Réf [109], d'une grille cubique tridimensionnelle de 21 points. La grille effectivement utilisée pour évaluer l'Éq. (4.2) est une version multiple $3\times3\times3$.

des noyaux. De ce fait, dans la configuration d'équilibre $\overline{\mathbf{R}}^{(\mathrm{eq})}$, les états finaux sont décrits par les orbitales monoélectroniques $\phi_n(\mathbf{r})$ tandis que la fonction d'onde de l'état initial $\phi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathrm{abs}})$ est déplacée d'un vecteur $\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}$. La section efficace calculée en CBO est la suivante :

$$\sigma_{\mathrm{CBO}}(\hbar\omega) = 4\pi\alpha \int d\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}\ \varrho(\mathbf{R}_{\mathrm{abs}})\times \sum_n \left| \int d\mathbf{r}\ \phi_n^*(\mathbf{r})\ \hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\ \phi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}) \right|^2 \frac{(\varepsilon_n-\varepsilon_{1s})}{(\varepsilon_n-\varepsilon_{1s}-\hbar\omega)^2+\gamma^2}, \quad (4.4)$$

où γ contient à la fois l'élargissement lié à la résolution expérimentale et la durée de vie du trou de cœur. Il est possible de calculer $\phi_{1s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathrm{abs}})$ à l'aide d'un développement de type Barnett-Coulson (Éq. 3.120). Pour finir, l'Éq. 4.4 est évaluée sur la grille cubique tridimensionnelle présentée précédemment.

4.2.2 Comparaison entre les approches théoriques

La Fig. 4.11 compare le spectre XANES mesuré au seuil K de Al dans le corindon à quatre spectres calculés à 300 K, en considérant les atomes dans leurs positions d'équilibre, et en utilisant les méthode QHA, AAD et CBO. Les spectres calculés dans les approches AAD et CBO proviennent de la Réf. [109]

Les spectres théoriques sont présentés sur la Fig. 4.11. On constate que chaque méthode produit un spectre XANES en meilleur accord avec l'expérience que le calcul standard à l'équilibre. Au niveau du préseuil, la méthode CBO conduit à un pic P beaucoup plus intense que notre modèle QHA et la méthode AAD, qui donnent des résultats similaires. Dans les méthodes QHA et AAD, le déplacement

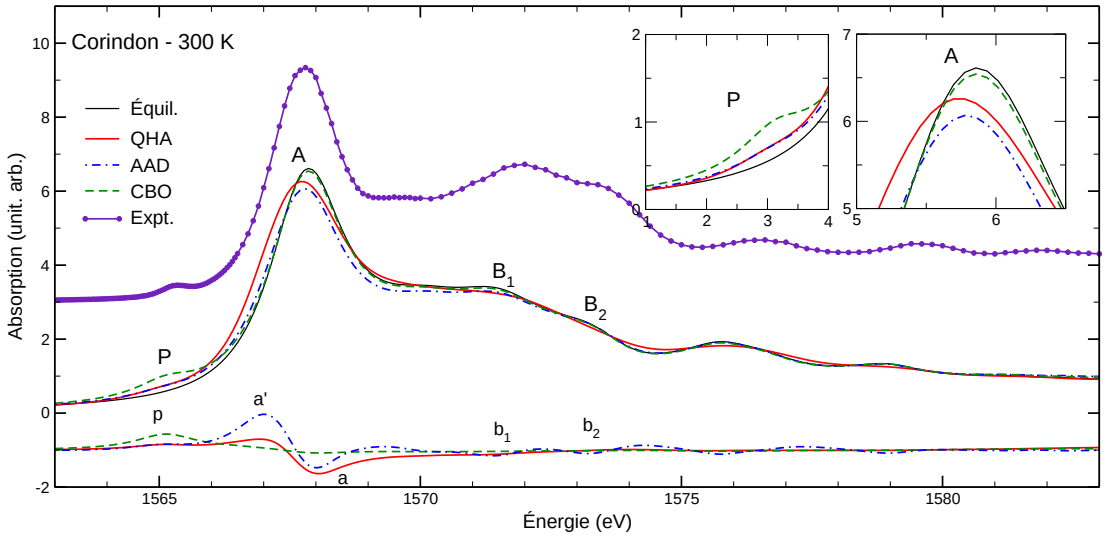

Figure 4.11 – Spectres XANES au seuil K de Al dans le corindon calculés, pour le volume expérimental à 300 K, dans la structure d'équilibre, avec notre méthode QHA, en ne déplaçant que l'atome absorbeur (AAD) [109] et dans l'approximation CBO où on déplace la fonction d'onde initiale $1s$ uniquement [124]. Le spectre mesuré à 300 K est présenté. Les encadrés sont des zooms sur les régions du préseuil P et du pic A. Les différences entre chacun des spectres et celui de la configuration d'équilibre sont également présentés.

des atomes induit une hybridation $s-p$ qui permet de sonder les états $3s$ vides de Al via une transition dipolaire de $1s$ vers $3s$. La méthode CBO "autorise" des transitions $1s \rightarrow 3s$ par la prise en compte de composantes $\ell = 1$ dans la fonction d'onde déplacée de l'état initial $1s$. En revanche, c'est une méthode élégante du point de vue mathématique, mais qui dans la pratique s'avère surestimer le préseuil du fait que l'approximation CBO, laquelle considère la structure à l'équilibre dans l'état final est trop forte. Ce problème de surestimation du préseuil a déjà été observé lorsque la méthode CBO a été appliquée pour simuler les effets de la température observés au seuil K de Ti dans le rutile (TiO_2) [124].

Au niveau du seuil, la méthode QHA est la seule à reproduire le déplacement vers les basses énergies du pic A, observé expérimentalement. Étant donné que la méthode CBO considère les énergies des états finaux pour les positions d'équilibre des atomes, les structures du seuil ne sont pas déplacées par rapport à celles obtenues à l'équilibre. Le résultat obtenu par la méthode AAD montre clairement que le fait de considérer uniquement le déplacement de l'atome absorbeur ne permet pas de rendre compte de l'effet des vibrations en spectroscopie XANES.

Pour conclure, la méthode présentée dans ce manuscrit représente une avancée certaine par rapport aux approches développées précédemment au laboratoire. En effet, elle permet de complètement prendre en compte l'effet des vibrations thermiques

quantiques sur toute la gamme en énergie du spectre XANES.

4.3 Conclusion

Le modèle théorique a été validé par l'étude des fluctuations thermiques des noyaux dans MgO, un composé fortement harmonique où il est nécessaire d'adopter une approche quantique des vibrations. L'excellent accord entre les données expérimentales et nos résultats théoriques pour les deux spectroscopies (XANES et RMN) est très encourageant. Le bon accord entre les spectres XANES et RMN calculés et mesurés dans MgO montre que cette approche explique avec succès les effets de la température observés expérimentalement. En RMN, nous avons reproduis la dépendance thermique des déplacements chimiques. Dans le cas du XANES, contrairement aux calculs standards menés dans la configuration d'équilibre, les spectres théoriques dépendant de la température montrent l'émergence d'un pic supplémentaire P dans le préseuil, en bon accord avec les expériences. Notre approche reproduit également d'autres tendances expérimentales, observables avec l'augmentation de la température, telle que la croissance du pic P, la diminution de l'intensité du pic A et le décalage vers les énergies inférieures de ces deux pics. Les analyses comparatives avec les précédentes études en XANES dans MgO, et en RMN dans α-Al_2O_3 soulignent l'importance de la prise en compte de la dynamique quantique des noyaux et montre que notre approche représente une avancée concrète.

Désormais, il s'agit de déterminer si cette méthode peut s'extrapoler à d'autres composés. En effet, dans MgO et α-Al_2O_3 le cation est en coordinence octaédrique. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons donc à l'influence de la symétrie locale du cation et tâcherons de prédire les données RMN que nous n'avons pas eu la possibilité de mesurer.

Chapitre 5

Applications aux oxydes d'éléments légers : Influence de la coordinence

Le rythme est dans le temps ce que la symétrie est dans l'espace

Eugène d'Eichtal

Résumé Dans ce chapitre, nous étudions l'effet des vibrations quantiques dans une large variété d'oxydes d'éléments légers (Mg, Al et Si). Le modèle théorique, présenté et validé aux chapitres 3 et 4, est appliqué aux composés sélectionnés. Les résultats théoriques sont comparés aux mesures expérimentales présentées au chapitre 2. L'étude inédite, et combinée théorie-expérience, par les spectroscopies XANES et RMN, confirme les résultats expérimentaux et théoriques développés dans les chapitres précédents. Les premiers résultats concernant l'influence de la symétrie locale sur le couplage entre les phonons et la structure électronique locale, tel qu'il peut être sondé en RMN et en XANES, sont dévoilés par cette étude combinée.

Sommaire

5.1 Détails des calculs **102**
5.2 Résultats **104**
5.2.1 XANES 104
5.2.2 RMN 108
5.3 Conclusion **113**

5.1 Détails des calculs

Les calculs de spectres XANES et de paramètres RMN ont été menés pour toute la gamme d'oxydes sélectionnés, de manière à exploiter l'efficacité de notre modèle pour Mg, Al et Si dans différentes symétries locales. En effet, nous focalisons ici notre étude sur l'influence de la coordinence du noyau sondé sur le comportement en température du XANES et la RMN :

- Mg[4] dans le spinelle et Mg[6] dans la périclase,
- Al[4] dans la berlinite et Al[6] dans le corindon et le spinelle (RMN uniquement),
- Si[4] dans le quartz α et Si[6] dans la stishovite.

Tout comme dans les deux exemples décrits dans les chapitres précédents (périclase et corindon), les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation GGA-PBE. Les pseudopotentiels utilisés sont de type GIPAW, nous avons mené les calculs XANES avec des pseudopotentiels *ultrasoft*, et nous avons eu recours à des pseudopotentiels *norm-conserving* pour les calculs RMN. Les détails de la génération des pseudopotentiels sont donnés dans le tableau A.1 (Section A.3 de l'Annexe A). Les paramètres de tous les calculs qui vont suivre sont récapitulés dans le tableau 5.1. Dans le cas particulier du spinelle, les sites tétraédriques et octaédriques sont occupés selon $(Mg_{1-x}Al_x)_{[4]}(Mg_xAl_{2-x})_{[6]}O_4$, avec x le paramètre de désordre cationique [251]. Dans le spinelle normal, $x = 0$ et ce paramètre augmente avec la température. Dans les calculs que nous présentons, nous avons négligé le désordre cationique thermique, bien qu'un signal Al[4] ait été détecté dans l'échantillon de spinelle (Fig. 2.12), et que la prise en compte de ce phénomène, dans les calculs *ab initio*, induise des modes vibrationnels supplémentaires actifs en spectroscopie infrarouge [252, 253].

En RMN, nous nous sommes employés à fournir des données prédictives pouvant servir de référence pour les éventuelles mesures de RMN (statique ou MAS) en température à venir. Les calculs sont effectués suivant notre modèle QHA, mais aussi en considérant seulement la dilatation thermique. Dans les deux cas, pour bien mettre en évidence les tendances, on montre les variations du déplacement chimique, en fonction de la température T, par rapport à la valeur à 300 K,

$$\Delta\delta_{\text{iso}} = \delta_{\text{iso}}(T) - \delta_{\text{iso}}(300\ K), \tag{5.1}$$

dans chacun des noyaux : ^{25}Mg, ^{27}Al, ^{29}Si et ^{17}O. La dépendance thermique du couplage quadripolaire C_Q est également présentée, pour les noyaux quadripolaires,

Table 5.1 – Tableau récapitulatif des calculs présentés dans ce chapitre. Les énergies de coupure E_{cut} et les paramètres d'élargissement constants γ sont donnés, respectivement, en Ry et en eV, et N_c est le nombre de configurations générées. Dans chaque composé, le calcul autocohérent (scf) précédent le calcul XANES a été effectué au point Γ de la zone de Brillouin.

Minéraux	Noyau	Phonons		N_c	RMN			XANES			
		E_{cut} (Ry)	grille points $\mathbf{k}$		Cellule	E_{cut} (Ry)	grille points $\mathbf{k}$	Cellule	E_{cut} (Ry)	grille points $\mathbf{k}$	γ (eV)
Périclase	Mg[6]	45	$4\times4\times4$	30	$2\times2\times2$	90	$2\times2\times2$	$3\times3\times3$	45	$3\times3\times3$	0.5
Spinelle	Mg[4]	60	$2\times2\times2$	40	$2\times2\times2$	90	$1\times1\times1$	$2\times2\times2$	60	$3\times3\times3$	0.5
Spinelle	Al[6]	60	$2\times2\times2$	40	$2\times2\times2$	90	$1\times1\times1$	/	/	/	/
Corindon	Al[6]	45	$3\times3\times3$	50	$2\times2\times2$	100	$1\times1\times1$	$2\times2\times2$	60	$4\times4\times4$	0.3
Berlinite	Al[4]	100	$2\times2\times2$	30	$2\times2\times1$	100	$2\times2\times2$	$2\times2\times1$	60	$3\times3\times3$	0.3
Stishovite	Si[6]	95	$3\times3\times3$	40	$3\times3\times4$	95	$1\times1\times1$	$3\times3\times4$	45	$3\times3\times3$	0.4
Quartz α	Si[4]	100	$3\times3\times3$	40	$2\times2\times2$	100	$1\times1\times1$	$2\times2\times2$	45	$3\times3\times3$	0.4

en moyennant les C_Q de chaque configuration comme dans les Réfs. [134, 137]. Les moments quadripolaires proviennent des données tabulées par Pyykkö [45].

5.2 Résultats

5.2.1 XANES

a) Comparaison expérience – calcul

L'ensemble des spectres XANES expérimentaux et théoriques aux seuils K de Mg, Al et Si dans les oxydes sélectionnés sont présentés sur la Fig. 5.1. Les effets de la température sont globalement bien reproduits par notre approche théorique, comme le montrent les différents spectres calculés présentés sous les spectres expérimentaux. Dans chaque composé, on remarque que l'influence de la température se manifeste de façon similaire à celle mise en évidence aux seuils K de Mg et Al, dans la périclase et le corindon, respectivement. À mesure que la température croît, le préseuil P s'accentue tandis que l'intensité du pic principal A diminue. Les structures à plus hautes énergies sont également affectées puisqu'elles sont progressivement atténuées avec la température. Dans tous les oxydes, le préseuil se décale vers les plus basses énergies, avec la température. Lorsque le noyau sondé est en symétrie octaédrique, le pic principal A subit un décalage vers les plus basses énergies, comme déjà observé dans MgO et α-Al_2O_3. En revanche, dans les environnements tétraédriques, l'énergie de la raie blanche A est stable.

b) Influence de la coordinence

On remarque que la raie blanche (pic A) mesurée au seuil K est située à plus basse énergie dans les coordinences tétraédriques (spinelle, berlinite et quartz) qu'octaédriques (périclase, corindon et stishovite). Ce phénomène est caractéristique et permet d'ailleurs de déterminer la coordinence d'un élément lorsqu'il est inconnu. Les écarts entre les pics P et A, indiqués sur la Fig. 5.1, montrent que le préseuil est situé systématiquement à environ 2.5 eV de la raie blanche A, en coordinence octaédrique, tandis que l'écart tombe à environ 1.8 eV en coordinence tétraédrique, ce qui rend le préseuil moins discernable. La Fig. 5.2 confirme que la séparation entre les deux pics est plus nette en site octaédrique, et ce, dès 0 K. En effet, la Fig. 5.2 expose les spectres calculés à 0 K avec en arrière-plan la superposition de tous les spectres individuels correspondant aux configurations générées. On y voit clairement

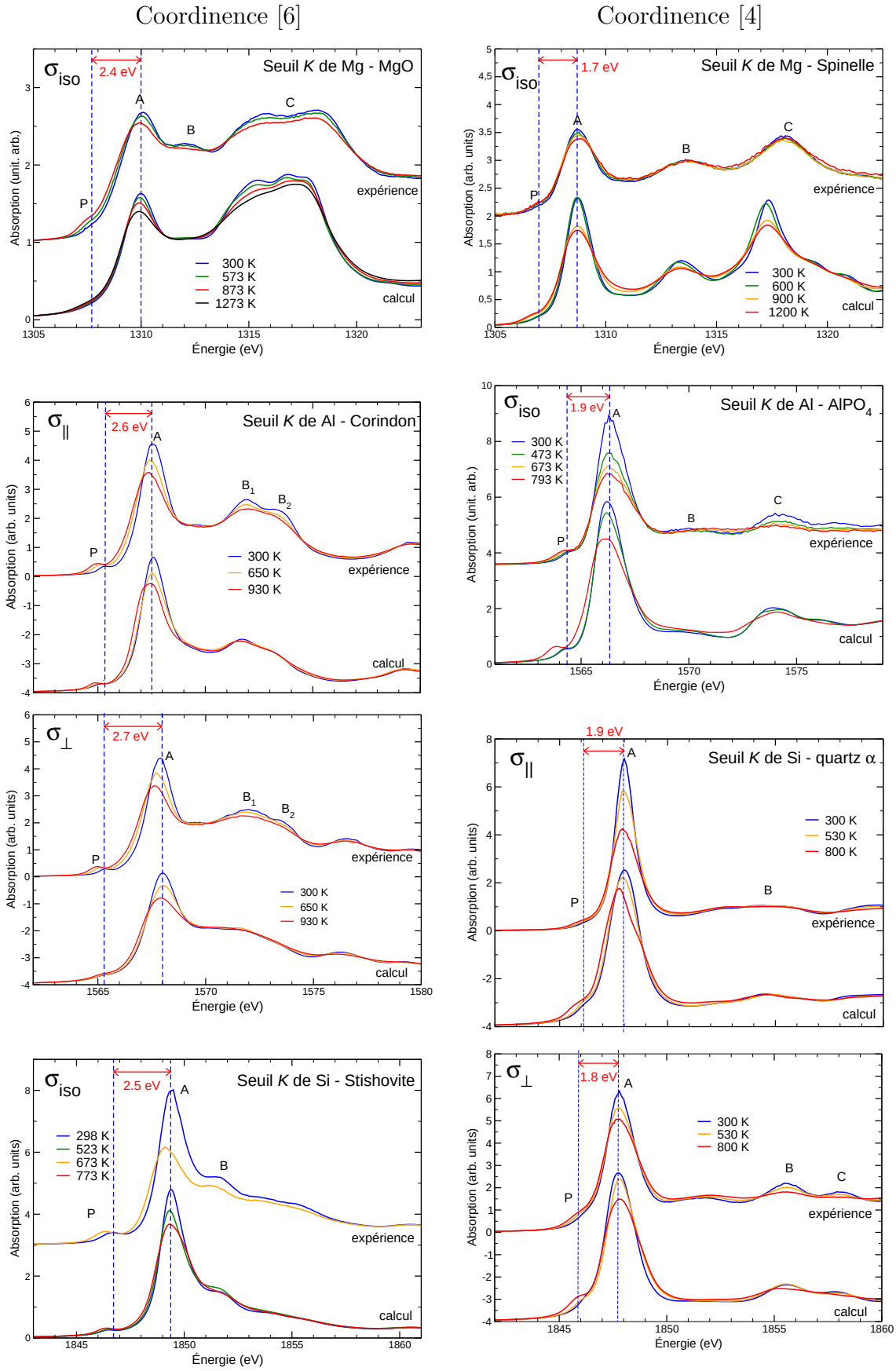

Figure 5.1 – Comparaison des spectres XANES, expérimentaux et calculés selon notre approche, au seuil *K* de Mg, Al et Si dans des oxydes. Dans les composés présentant un dichroïsme naturel linéaire, lorsque l'on possède des données polarisées les spectres sont calculés suivant les orientations principales, $\sigma_\perp$ et $\sigma_{/\!/}$. Dans les autres composés σ_{iso} désigne la section efficace d'absorption isotrope. Les énergies des pics P et A à 300 K sont mises en évidence par une ligne bleue pointillée.

que le préseuil se dégage nettement plus de A dans les composés où l'atome absorbeur est hexacoordonné que dans ceux où il est tétracoordonné. Du point de vue, du calcul, ces différence d'écart en énergie entre P et A, selon la coordinence de l'atome absorbeur sont bien reproduites. En revanche, l'intensité du préseuil semble sous-estimée. Cette différence provient, *a priori*, du fait que seul le premier terme du développement de l'expression totale de la section efficace d'absorption X est pris en compte.

Il a été démontré précédemment que le préseuil tire son origine des transitions électroniques $1s \rightarrow 3s$ interdites par la règle de sélection dipolaire électrique et rendues accessibles par les vibrations des noyaux [108, 109, 124]. L'observation d'un préseuil dès 0 K dans le calcul (Fig. 5.2) met en évidence l'importance des phonons, comme on l'a vu pour MgO.

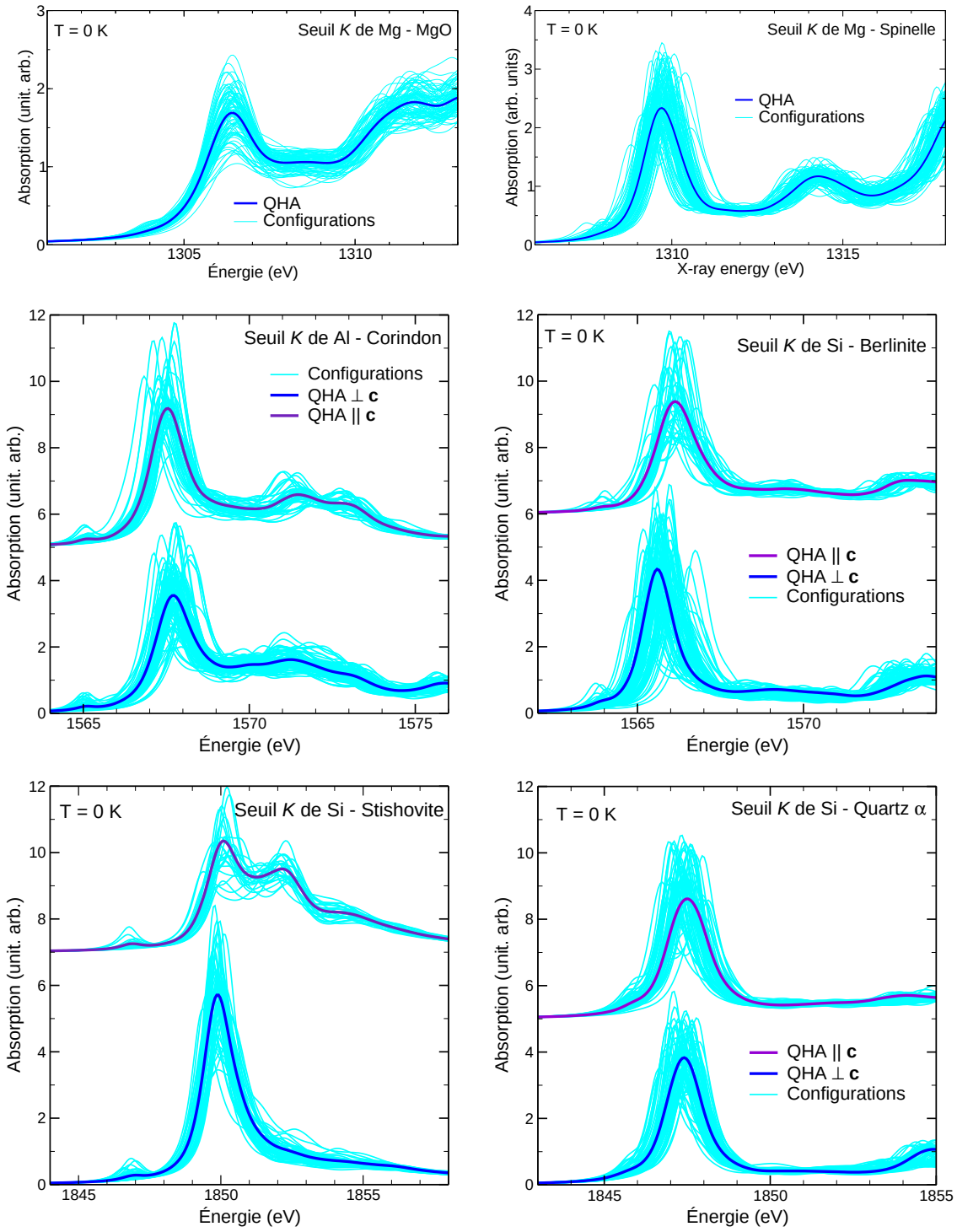

Figure 5.2 – Influence du *zero-point motion* au seuil *K* des éléments Mg, Al et Si dans les oxydes. Dans les composés présentant un dichroïsme naturel linéaire, les spectres calculés suivant les orientations principales sont présentés. Le spectre en trait plein (bleu) est la moyenne des spectres calculés pour chacune des configurations individuelles, présentés en arrière-plan (bleu clair).

5.2.2 RMN

a) Comparaison expérience – calculs

Dans le Chapitre 4.1, le cas de MgO, pour lequel le noyau ^{25}Mg est en coordinence octaédrique, a été traité (Fig 4.4). En revanche, l'aluminium dans la berlinite occupe un site tétraédrique. À partir de la mesure en RMN ^{27}Al MAS, à 300 K (Fig 2.11), on évalue le déplacement chimique, à 42.7 ppm, en bon accord avec la littérature [254], et le couplage quadripolaire $C_Q = 4.09$ MHz [248]. La Fig. 5.3 présente la variation expérimentale en température du déplacement chimique de ^{27}Al dans la berlinite déterminé à partir du spectre statique à 19.9 T. Le déplacement chimique a été évalué par un fit des spectres expérimentaux. Entre 300 et 800 K, le déplacement chimique diminue d'environ 4 ppm, ce qui est très bien reproduit par les calculs. Tout comme déjà observé dans MgO, les pentes à basse température sont plus faibles et sont guidées principalement par la dilatation thermique. Considérer uniquement la dilatation thermique permet déjà d'approcher correctement les résultats expérimentaux. Néanmoins l'accord est significativement amélioré par la correction du modèle QHA, tout comme observé dans MgO. Comparativement au ^{25}Mg dans MgO, pour lequel le déplacement chimique tendait à augmenter avec la température, ce dernier diminue pour le noyau ^{27}Al dans la berlinite. Ce comportement distinct peut provenir soit du noyau, soit de la coordinence, ce que nous allons

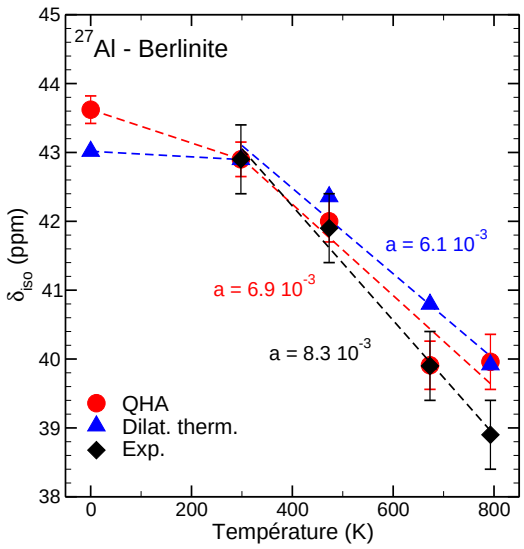

Figure 5.3 – Variation du déplacement chimique de ^{27}Al dans la berlinite en fonction de la température. Les données expérimentales sont comparées au calcul suivant le modèle QHA et en ne prenant en compte que la dilatation thermique du réseau cristallographique. Les pentes des régressions linéaires (en ppm K^{-1}), pour $T > 300$ K sont précisées sur la figure.

déterminer dans la suite en nous basant sur les résultats théoriques.

b) Influence de la coordinence sur le déplacement chimique

La Fig. 5.4 rassemble les déplacements chimiques calculés pour tous les cations et dans chacune des coordinences, par notre modèle QHA et en ne prenant en compte que la dilatation thermique. Il a été constaté expérimentalement que lorsque la distance cation-oxygène augmente, la liaison devient plus ionique et la charge positive s'accumule autour du cation, résultant en la diminution du déplacement chimique [255–258]. Pour les noyaux en coordinence tétraédrique, les déplacements chimiques calculés en QHA et en ne considérant que la dilatation thermique, diminuent avec la température. D'ailleurs, les pentes des deux types de calculs sont très proches. En revanche, lorsque le noyau occupe un site octaédrique, le déplacement chimique calculé en QHA augmente, tandis qu'il diminue en dilatant la cellule. En outre, on remarque deux tendances opposées dont les pentes sont équivalentes, en valeur absolue. Nous proposons d'interpréter ce comportement comme une compétition entre l'effet de la dilatation thermique et de la dynamique collective des noyaux atomiques. La dépendance thermique observée dans les sites tétraédriques montre que l'effet de la dilatation thermique est majoritaire devant la correction liée aux phonons, bien que le modèle QHA permette d'améliorer l'accord avec l'expérience (Fig. 5.3). En revanche, en symétrie octaédrique, l'influence des fluctuations thermiques quantiques est largement majoritaire, au delà d'une certaine température, au point d'inverser la tendance de l'évolution en température du déplacement chimique. Cet effet *a priori* inattendu pourrait provenir d'une plus grande rigidité du tétraèdre de coordinence par rapport à l'octaèdre.

Le comportement de l'oxygène-17 dans tous les oxydes est illustré sur la Fig. 5.5. De prime abord, on remarque que le déplacement chimique augmente fortement dans tous les composés, comme déjà observé dans MgO, et comme pour les cations les tendances sont exacerbées dans le calcul QHA, avec une pente moyenne de l'ordre de 7 10^{-3} ppm K^{-1} par rapport à l'effet de la dilatation thermique seule, où la pente globale n'est que de 2 10^{-3} ppm K^{-1}. La tendance mise en évidence dans le quartz est inexpliquée. En outre, dans le calcul QHA, l'influence des phonons sur le déplacement chimique dans le spinelle et la berlinite est plus importante que pour les autres matériaux. Il est intéressant de noter que ce sont les seuls oxydes ternaires. Cette tendance peut être le fruit de l'effet de la différente nature des cations liés à l'oxygène.

Évidemment, on compare ici, en fonction de la coordinence, des minéraux bi-

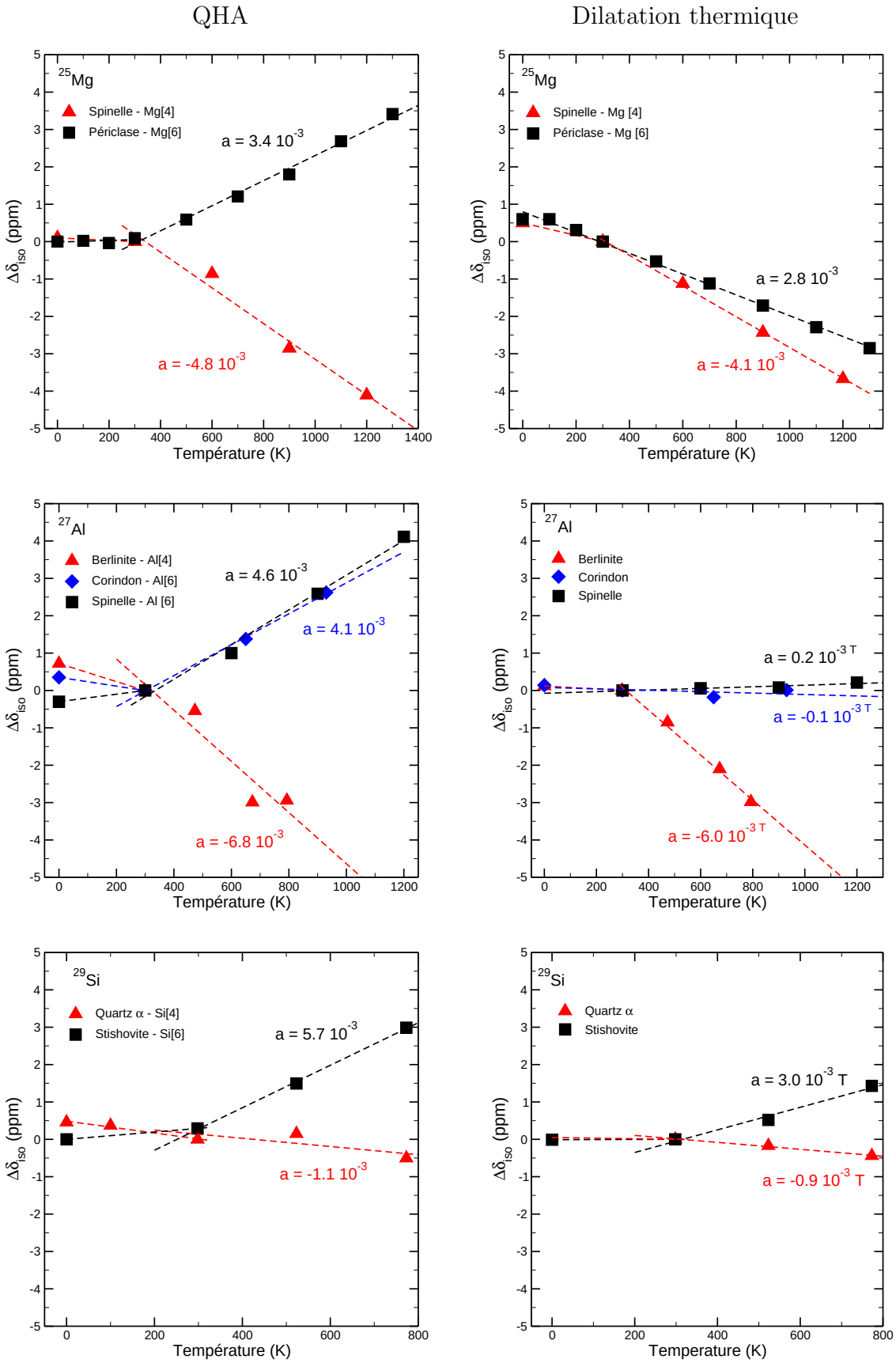

Figure 5.4 – Dépendance thermique du déplacement chimique théorique (QHA et dilatation thermique seule) de chaque noyau, dans les différents composés. Les triangles rouges représentent les environnements tétraédriques, et les autres symboles renvoient aux sites octaédriques.

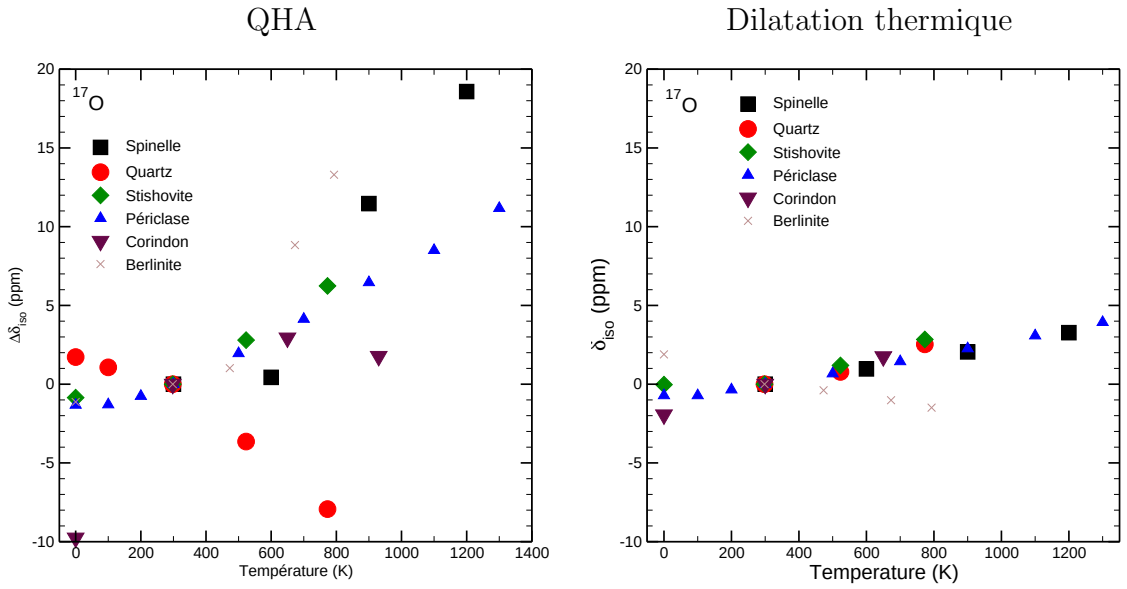

Figure 5.5 – Dépendance thermique du déplacement chimique théorique (QHA et dilatation thermique seule) de ^{17}O, dans tous les oxydes considérés.

naires à des ternaires. Toutefois, cette tendance différente est également mise en évidence dans le cas particulier de ^{29}Si pour lequel la stishovite et le quartz α sont deux polymorphes : il n'y a donc pas de paramètre autre que structural entrant en jeu. Ces données prédictives permettent donc de décorréler l'effet de la coordinence sur les variations en température, information que nous n'avons pas pu obtenir expérimentalement. Toutefois, le bon accord entre notre théorie et les expériences, obtenus pour MgO et la berlinite, nous permet d'affirmer avec conviction de la pertinence de ces résultats qui, nous l'espérons, seront confirmés par des expériences ultérieures.

c) Couplage quadripolaire

Parmi les noyaux sondés, ^{25}Mg, ^{27}Al et ^{17}O sont quadripolaires. Sur la Fig. 5.6 sont reportés les C_Q calculés selon notre approche théorique dans les mêmes oxydes que précédemment. Les couplages quadripolaires de ^{25}Mg dans MgO et le spinelle ($MgAl_2O_4$) sont nuls dans leurs structures à l'équilibre [233]. Dans le cas de MgO, tous les noyaux occupent des sites O_h et nos calculs révèlent que le désordre créé par les phonons n'altère pas suffisamment la symétrie locale pour induire un couplage quadripolaire. En revanche, dans le spinelle, ^{25}Mg est en site T_d, et c'est la symétrie globale de la maille élémentaire qui annule le C_Q. Dans ce cas, les vibrations thermiques quantiques entrainent un couplage quadripolaire décroissant avec la température. Concernant l'oxygène-17, le couplage quadripolaire reste globalement

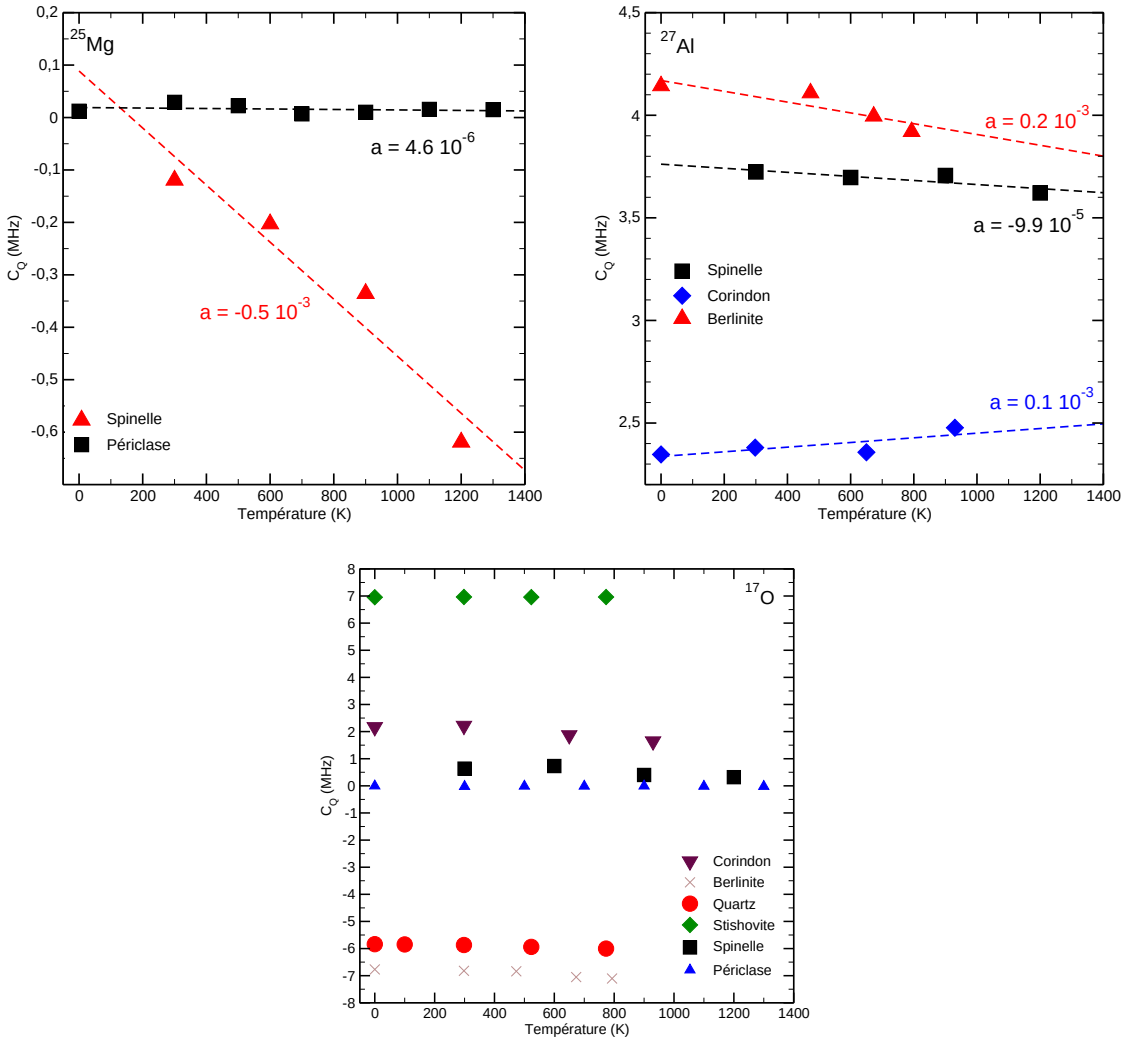

Figure 5.6 – Variation en température du couplage quadripolaire C_Q dans les noyaux quadripolaires ^{17}O, ^{25}Mg, ^{27}Al. Les triangles rouges représentent les environnements tétraédriques, et les autres symboles réfèrent aux sites octaédriques. Les pentes des régressions linéaires sont données en MHz K^{-1}. La pente moyenne de la dépendance du C_Q dans l'oxygène-17 est de 0.5 10^{-5} MHz K^{-1}.

insensible à l'influence de la température, par opposition au déplacement chimique. On peut interpréter ce comportement comme le signe de la rigidité du réseau cristallin composé par les ions oxygènes.

D'une manière générale, lorsque la dépendance thermique du C_Q est non nulle, le couplage quadripolaire a tendance à diminuer avec la température. Pour ^{25}Mg et ^{27}Al (Fig. 5.6), la dépendance thermique des fréquences de couplage quadripolaire a été étudiée expérimentalement dans les années 1950, par des mesures RQN [259]. Du point de vue de la théorie, selon les travaux de Wang [260], à mesure que l'amplitude des vibrations thermiques augmente, le couplage quadripolaire diminue. Cette approche permet de décrire les tendances expérimentales à partir d'expressions

analytiques. Plus récemment, Schmidt a traité l'influence des vibrations anharmoniques sur le couplage quadripolaire [134], en utilisant la dynamique moléculaire de type Car-Parrinello [147, 261, 262], et a montré que l'augmentation inattendue du C_Q du deutérium observé dans des composés présentant un fort réseau de liaisons hydrogènes, provient des phonons anharmoniques.

5.3 Conclusion

Le modèle théorique mis en place et validé dans les chapitres précédents s'applique à une large variété d'oxydes d'éléments légers. L'étude combinée expérience-théorie permet de dévoiler les diverses influences des phonons sur les spectres XANES et les paramètres RMN. Dans cette classe de composés, en se couplant avec les électrons, les phonons induisent, en XANES, des transitions électroniques interdites, et modulent, en RMN, le déplacement chimique et le couplage quadripolaire. L'impact de la symétrie locale (tétraédrique ou octaédrique) sur le couplage entre les électrons et les phonons est mis en lumière.

En XANES, les effets en température sont plus marqués en coordinence 6 qu'en coordinence 4, avec un préseuil plus séparé de A et qui croît avec la température de façon plus nette, et avec un pic A qui se décale en coordinence octaédrique alors que sa position est stable en coordinence tétraédrique.

En RMN, le comportement en température diffère selon la coordinence avec des déplacements chimiques qui varient avec des pentes de signes opposés selon que le noyau est en site tétraédrique ou octaédrique. Nos calculs montrent, en outre, que les fluctuations quantiques des noyaux ne jouent pas le même rôle selon la coordinence du noyau sondé : en site tétraédrique les effets de dilatation thermique expliquent quasiment à eux-seuls les évolutions e température, alors qu'en site octaédrique, le rôle des vibrations quantiques est prépondérant.

Chapitre 6

Conclusion générale

A conclusion is the place where you got tired thinking

Martin H Fischer

Don't cry because it's over, smile because it happened

Theodor "Dr." Seuss Geisel

Sommaire

6.1 Bilan **116**

6.2 Perspectives **117**

6.1 Bilan

Une approche basée sur la DFT permettant d'introduire avec succès des fluctuations thermiques quantiques des noyaux dans l'approximation quasiharmonique (QHA) dans le calcul des spectres RMN et XANES a été présentée. À partir des matrices dynamiques QHA, des configurations atomiques hors-équilibre respectant la statistique quantique à température finie sont construites, à partir desquelles les spectres XANES et paramètres RMN sont calculés dans puis moyennés afin d'être confrontés aux résultats expérimentaux, pour la plupart acquis au cours de cette thèse.

Après avoir pris soin de dériver rigoureusement l'expression de la section efficace d'absorption X prenant en compte les fluctuations thermiques de nature quantique, il a été démontré pour la première fois, que la section efficace XANES peut être approchée par une moyenne de spectres individuels calculés dans des configurations atomiques hors-équilibre. Ceci nécessite toutefois de négliger l'influence de l'énergie cinétique des noyaux.

Notre modèle théorique, évitant le calcul explicite des paramètres de couplage électron-phonon, fournit un cadre efficace pour analyser l'impact des phonons sur les spectres XANES et les paramètres RMN, dans les oxydes d'éléments légers. Cette approche a été validée par une étude conjointe expérience-calcul menée dans une série de composés sélectionnés, où les résultats se sont avérés être en bon accord avec les données expérimentales que nous avons enregistrées. La combinaison expérience-théorie a permis d'étudier l'influence des vibrations quantiques dans les deux spectroscopies et de révéler un comportement similaire : dans les spectres RMN et XANES, considérer les phonons de point zéro améliore l'accord expérience-calcul. De ce fait, ils devraient être pris en compte pour reproduire les données expérimentales même à basse température.

En RMN, l'accord expérience-calcul est amélioré par rapport aux études théoriques précédentes. La dépendance en température des déplacements chimiques est la résultante de la combinaison de la dilatation thermique et de la dynamique nucléaire, et se réduit à un terme constant à basse température. Dans le cas du XANES, la dépendance en température des spectres XANES est reproduite sur une large gamme de températures. La présence du pic de préseuil est une signature de l'effet des phonons. Une étude approfondie du mécanisme à partir duquel émerge le préseuil est menée. La variation de l'énergie du préseuil en fonction de la température est liée à la dépendance en température de la bande interdite, tandis que la variation des struc-

tures XANES à plus haute énergie provient de la dilatation thermique. En outre, nous avons vérifié soigneusement que notre modèle permet d'améliorer significativement l'accord théorie-expérience par rapport à celui obtenus par de précédentes méthodologies développées, notamment à l'IMPMC.

Dans les oxydes d'éléments légers, nous nous sommes focalisés sur l'impact de la symétrie locale (tétraédrique ou octaédrique) sur le comportement en température des spectres XANES et RMN. En XANES, les effets en température sont plus marqués en coordinence 6 qu'en coordinence 4, avec un préseuil plus séparé du pic principal et qui croît avec la température de façon plus nette, et avec un pic principal qui se décale en coordinence octaédrique alors que sa position est stable en coordinence tétraédrique. En RMN, le comportement en température diffère selon la coordinence avec des déplacements chimiques qui varient avec des pentes de signes opposés selon que le noyau est en site tétraédrique ou octaédrique. En outre, il est montré que les fluctuations quantiques des noyaux ne jouent pas le même rôle selon la coordinence du noyau sondé : en site tétraédrique les effets de dilatation thermique expliquent quasiment à eux-seuls les évolutions en température, alors qu'en site octaédrique, le rôle des vibrations quantiques est prépondérant.

6.2 Perspectives

Au moment de conclure cette thèse, il reste beaucoup de questions ouvertes. Tout d'abord, le terme supplémentaire mis en évidence dans la section efficace d'absorption X doit être programmé dans le code XSpectra afin d'évaluer numériquement l'importance du terme σ_2, qui relève de l'énergie cinétique des noyaux. Ce travail est d'autant plus important que l'accord avec l'expérience peut être amélioré. On espère notamment que l'intensité du préseuil sera corrigée.

Ensuite, dans le but de confirmer la validité des calculs prédictifs de paramètres RMN présentés dans ce manuscrit, il est capital de mesurer expérimentalement les spectres RMN des cations légers dans les oxydes sélectionnés. En outre, pour pousser plus loin l'étude de l'effet de la coordinence, il a été envisagé de mesurer le noyau ^{27}Al dans la sillimanite $SiAl_2O_5$. Au sein de cet oxyde, le cation ^{27}Al est présent dans les deux coordinences. Cependant à cause de l'important signal Al[6] de la sonde du CEMHTI, ces mesures ont dû être repoussées. Ces informations sont d'une importance primordiale étant donnée la prépondérance de ce type d'oxydes en physique, chimie et géologie.

D'autre part, le modèle mis au point permet de prendre en compte la dilatation

thermique du réseau cristallin. Cependant, les contributions anharmoniques induites par les interactions entre les phonons sont négligées. Il est envisagé d'introduire les corrections anharmoniques, avec le code SSCHA. Entre autres, en RMN, nous souhaitons étudier en température les paramètres RMN de PbTe, et en XANES nous envisageons de calculer le seuil K de Ti dans $SrTiO_3$. Les calculs QHA échouent à reproduire les propriétés électroniques et dynamiques de ces composés, lesquels présentent un caractère anharmonique non négligeable [263, 264]. Les données expérimentales en températures dans ces composés sont disponibles dans la littérature afin de confronter nos résultats théoriques à la réalité [111, 265].

Pour conclure, il est à noter que notre modèle induit l'effet des vibrations quantiques *a posteriori*. C'est-à-dire à partir de la densité électronique à l'équilibre. Il serait intéressant d'adopter une autre approche en incluant les effets des phonons directement dans le calcul de la structure électronique. Un travail théorique remarquable, basé sur la théorie des perturbations (*Many-Body Perturbation Theory*) a été réalisé, en ce sens, ces dernières années [266–270]. Le développement de codes permettant de calculer des spectres d'excitations électroniques et des paramètres RMN à partir les densités d'états calculées à température finie est un enjeu crucial pour continuer à avancer dans la modélisation des spectres expérimentaux.

Annexe A

Calcul du XANES par la méthode des pseudopotentiels

God used beautiful mathematics in creating the world

Paul Dirac

Sommaire

A.1 Formalisme projector-augmented wave **120**

A.2 Méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly : algorithme de Lanczos **122**

A.3 Liste des pseudopotentiels **123**

L'approximation pseudopotentielle repose sur le fait que les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons chimiques et ne sont donc pas influencés par les variations de l'environnement chimique. Ainsi, les électrons de cœur peuvent être négligés lors du calcul des structures électroniques. De ce fait, l'intense potentiel Coulombien existant au voisinage du noyau peut être remplacé par un potentiel efficace agissant uniquement dans une région centrée sur le noyau. Ce potentiel efficace est appelé un pseudopotentiel en physique de la matière condensée et permet de calculer les propriétés électroniques des solides. Cette approche n'est toutefois pas applicable aux calculs des propriétés relatives aux électrons de cœur, comme le XANES et la RMN. Dans cette annexe, je présente le formalisme *projector-augmented wave* (PAW), mis en place dans le but d'étendre l'utilisation des pseudopotentiels aux propriétés de cœur. Ensuite, on présente la méthode récursive de Lanczos, qui est employée pour calculer les spectres XANES.

A.1 Formalisme projector-augmented wave

La méthode *projector-augmented wave* (PAW) a été développée par Blöchl [78] afin de retrouver les fonctions d'ondes *all electron* dans l'approche pseudopotentielle. Nous explicitons les concepts nécessaires pour calculer la section efficace d'absorption X en utilisant des pseudopotentiels, en reprenant les éléments principaux des Réfs. [80, 81]. Le formalisme PAW est basé sur l'introduction, par Blöchl, d'un opérateur linéaire $\boldsymbol{T}$ qui associe les fonctions d'ondes *all electron* des états finaux $|\phi_f\rangle$ aux pseudo-fonctions d'ondes finales $|\widetilde{\phi}_f\rangle$ via la transformation

$$|\phi_f\rangle = \boldsymbol{T}\,|\widetilde{\phi}_f\rangle\,. \tag{A.1}$$

L'opérateur linéaire de Blöchl s'exprime

$$T = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R},n} \left[|\varphi_{\mathbf{R},n}\rangle - |\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}\rangle \right] \langle \widetilde{p}_{\mathbf{R},n}|\,, \tag{A.2}$$

avec $|\varphi_{\mathbf{R},n}\rangle$ et $|\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}\rangle$, respectivement, les fonctions d'ondes partielles *all electron* et pseudisées correspondant à l'atome isolé et $|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle$, les projecteurs. Les projecteurs et les fonctions d'ondes partielles sont centrés sur le site atomique $\mathbf{R}$ et l'indice n correspond au niveau du moment angulaire (l,m), le second indice étant utile lorsqu'il y a plusieurs projecteurs. Pour chaque projecteur $|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle$, on définit une région d'augmentation $\Omega_{\mathbf{R}}$. À l'extérieur de $\Omega_{\mathbf{R}}$, on a deux conditions

- $|\varphi_{\mathbf{R},n}\rangle = |\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}\rangle$,

- $|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle = 0$.

De plus, les projecteurs $|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle$ et les pseudo fonctions d'ondes $|\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ satisfient la relation

$$\langle \widetilde{p}_{\mathbf{R},n}|\widetilde{\phi}_{\mathbf{R}',n'}\rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}\delta_{nn'}. \tag{A.3}$$

À l'intérieur de $\Omega_{\mathbf{R}}$, les fonctions d'ondes partielles $|\varphi_{\mathbf{R},n}\rangle$ forment une base pour toutes les fonctions d'ondes *all electron* de valence. De même, toujours à l'intérieur de la région d'augmentation $\Omega_{\mathbf{R}}$, l'ensemble des pseudo-fonctions d'ondes partielles $|\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}\rangle$ est une base pour toutes les pseudo-fonctions d'ondes $|\widetilde{\phi}\rangle$, il en résulte que quelle que soit la fonction d'onde $f_{\mathbf{R}}$ centrée en $\mathbf{R}$ et nulle hors de $\Omega_{\mathbf{R}}$:

$$\sum_{\mathbf{R},n} \langle \widetilde{\phi}|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|f_{\mathbf{R}}\rangle = \langle \widetilde{\phi}|f_{\mathbf{R}}\rangle\,. \tag{A.4}$$

Pour finir, les régions $\Omega_{\mathbf{R}}$ de différents sites atomiques ne se recouvrent pas. De ce fait, un opérateur O peut être évalué à partir du pseudo opérateur $\widetilde{O}$, défini par

$$\widetilde{O} = T^{\dagger}OT, \tag{A.5}$$

de sorte que

$$\langle \phi_f|\,O\,|\phi_f\rangle = \langle \widetilde{\phi}_f|\,\widetilde{O}\,|\widetilde{\phi}_f\rangle\,. \tag{A.6}$$

Le formalisme PAW permet donc de calculer les propriétés relatives aux électrons de cœur, lesquels sont pourtant négligés par l'utilisation de pseudopotentiels.

Dans une approche monoélectronique, on rappelle que la section efficace XANES s'exprime comme suit,

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_f \left|\langle \phi_f|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega). \tag{A.7}$$

La transition électronique entre l'état initial $|\phi_i\rangle$ et final $|\phi_f\rangle$ est décrite par

$$\langle \phi_f|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle\,. \tag{A.8}$$

En utilisant le formalisme PAW (Éqs. A.1 et A.2), pour calculer Éq. (A.8) on obtient

$$\langle \phi_f|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle = \langle \widetilde{\phi}_f|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle + \sum_{\mathbf{R},n} \langle \widetilde{\phi}_f|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{R},n}|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle - \sum_{\mathbf{R},n} \langle \widetilde{\phi}_f|\widetilde{p}_{\mathbf{R},n}\rangle \langle \widetilde{\varphi}_{\mathbf{R},n}|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle\,. \tag{A.9}$$

Maintenant, il faut rappeler que la fonction d'onde initiale ϕ_i est localisée sur le site de l'atome absorbeur $\mathbf{R}_{\text{abs}}$ et que donc seule la somme sur ce site est nécessaire. De

plus, l'Éq (A.4) montre que les premier et dernier termes s'annulent, ainsi on définit la fonction d'onde $\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\text{abs}}}$

$$|\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\text{abs}}}\rangle = \hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle = \sum_n |\widetilde{p}_{\mathbf{R}_0,n}\rangle\,\langle\phi_{\mathbf{R}_0,n}|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\phi_i\rangle\,. \tag{A.10}$$

Pour finir, la section efficace d'absorption X dans une approche monoélectronique utilisant des pseudopotentiels, paramétrée par $\overline{\mathbf{R}}$ la configuration atomique donnée, s'exprime comme

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_f \left|\langle\phi_f|\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\text{abs}}}\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega). \tag{A.11}$$

Il s'agit d'une somme sur des états vides, dont le nombre dépend de l'étendue en énergie du spectre que l'on désire calculer. Dans la pratique, il faut juste en calculer un nombre suffisant. Nous allons maintenant présenter une méthode qui permet de déterminer efficacement un spectre XANES.

A.2 Méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly : algorithme de Lanczos

La méthode récursive de Haydock, Heine et Kelly [213, 214], basée sur l'algorithme de Lanczos, qui permet de s'affranchir du calcul explicite des états vides et ainsi de réduire le temps de calcul XANES, qui devient comparable au calcul de la densité de charge électronique. Il s'agit de construire une nouvelle base, appelée base de Lanczsos, dans laquelle l'hamiltonien du système électronique a une forme triangulaire symétrique, puis de calculer la section efficace sous la forme d'une fraction continue. Nous détaillons les ingrédients principaux de cette méthode dans la suite, dans le cas de pseudopotentiels de type *norm-conserving*.

Nous commençons par exprimer l'Éq. (A.11) dans le cadre du formalisme des fonctions de Green, en considérant l'opérateur de Green $\widetilde{G}_0(E)$ associé au pseudo-hamiltonien $\widetilde{H}_e = T^\dagger H_e T$, sachant que

$$\sum_f |\widetilde{\phi}_f\rangle\,\delta\left(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega\right)\langle\widetilde{\phi}_f| = -\frac{1}{\pi}\Im\mathrm{m}\left[\widetilde{G}_0(E)\right], \tag{A.12}$$

où

$$\widetilde{G}_0(E) = \left(E - \widetilde{H}_e + \mathrm{i}\gamma\right)^{-1}, \tag{A.13}$$

et où $E = \varepsilon_0 + \hbar\omega$, la section efficace peut être réécrite de la manière suivante

$$\sigma(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\ \Im\mathrm{m}\left[\langle\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}|\,\widetilde{G}_0(E)\,|\widetilde{\varphi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}\rangle\right]. \tag{A.14}$$

L'algorithme de Lanczos introduit une nouvelle base, dans laquelle toute matrice carrée peut être trigonalisée. La base de Lanczos est obtenue en appliquant, de façons répétée, $\widetilde{H}_e$ sur le vecteur normalisé $|u_0\rangle = \left(\langle\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}|\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}\rangle\right)^{-1/2}|\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}\rangle$ via la relation de récurrence suivante :

$$\widetilde{H}_e\,|u_i\rangle = a_i\,|u_i\rangle + b_{i+1}\,|u_{i+1}\rangle + b_i\,|u_{i-1}\rangle\,. \tag{A.15}$$

Les paramètres a_i et b_i sont les éléments diagonaux et non-diagonaux de $\widetilde{H}_e$ dans la base $\{|u_i\rangle\}$:

$$a_i = \langle u_i|\,\widetilde{H}\,|u_i\rangle\,, \tag{A.16}$$

$$b_i = \langle u_i|\,\widetilde{H}\,|u_{i-1}\rangle = \langle u_{i-1}|\,\widetilde{H}\,|u_i\rangle\,. \tag{A.17}$$

Ces relations de récurrence permettent de calculer aisément les éléments de matrice de $\sigma(\hbar\omega;\overline{\mathbf{R}})$,par la fraction continue :

$$\langle\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}|\,\widetilde{G}_0(E)\,|\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}\rangle = \frac{\langle\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}|\widetilde{\Phi}_{\mathbf{R}_{\mathrm{abs}}}\rangle}{a_0 - E - \mathrm{i}\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - \mathrm{i}\gamma - \frac{b_2^2}{\ddots}}}. \tag{A.18}$$

Le nombre d'itérations nécessaire pour atteindre la convergence du calcul dépend du paramètre d'élargissement γ. La méthode itérative de Haydock se concentre sur le calcul de l'hamiltonien appliqué à un unique vecteur. Le temps de calcul est donc considérablement réduit par rapport à sa diagonalisation explicite. En insérant l'Éq. (A.18) dans l'Éq. (A.14), on voit que le calcul d'un spectre n'est pas limité en énergie. À partir d'un calcul autocohérent de l'hamiltonien H_e pour une supercellule avec un trou de cœur, et en ne considérant que les bandes occupées, on peut construire tout le spectre par application répétée de H_e sur un vecteur.

A.3 Liste des pseudopotentiels

L'ensemble des calculs présentés dans ce manuscrit a été réalisé à l'aide de pseudopotentiels dont les paramètres de construction sont décrits dans le tableau A.1. La fonctionnelle d'échange-corrélation a été traitée suivant la paramétrisation PBE

Table A.1 – Paramètres utilisés pour la génération des pseudopotentiels Troullier-Martin [271] *ultra-soft* (US) et *norm-conserving* (NC). Les rayons de coupure, entre parathèses, sont exprimés en unités atomiques (Bohr). Les étoiles $*$ indiquent qu'un pseudopotentiel semblable a été généré avec un trou de cœur sur la couche $1s$. La distribution électronique de cœur a été reconstruite par la méthode GIPAW [79, 93].

Noyau	Type	Configuration de valence	Partie locale
Mg*	US	$3s^2(2.50)\ 3p^0(2.60)\ 3d^{-2}(2.30)$	d
Mg	NC	$3s^1(2.50)\ 3p^0(2.50)\ 3d^0(2.50)$	d
Al*	US	$3s^2(2.10)\ 3p^1(2.10)\ 3d^{-2}(1.90)$	d
Al*	NC	$3s^2(2.00)\ 3p^{0.3}(2.00)\ 3d^{0.2}(2.00)$	d
Si*	US	$3s^2(2.10)\ 3p^2(2.10)\ 3d^{-2}(2.00)$	d
Si	NC	$3s^2(2.00)\ 3p^{1.3}(2.00)\ 3d^{0.2}(2.00)$	d
O	US	$2s^2(1.45)\ 2p^3(1.45)$	p
O	NC	$2s^2(1.35)\ 2p^3(1.35)\ 3d^{-2}(1.3)$	d

de l'approximation du gradient généralisé [181].

Annexe B

Correction de l'auto-absorption des spectres XANES mesurés par détection de fluorescence

Maison de correction recherche fautes d'orthographe

Pierre Dac

Sommaire

B.1 Principe de l'auto-absorption **126**

B.2 Formules de correction **127**

B.2.1 Mise en œuvre 128

B.3 Influence des paramètres sur la correction **129**

B.3.1 Calcul du couple $\{\beta, \gamma\}$ et choix de ω_0 129

B.3.2 Impact du rapport $\sin\theta_i / \sin\theta_f$ 131

B.3.3 Cas particuliers 132

B.4 Conclusion **132**

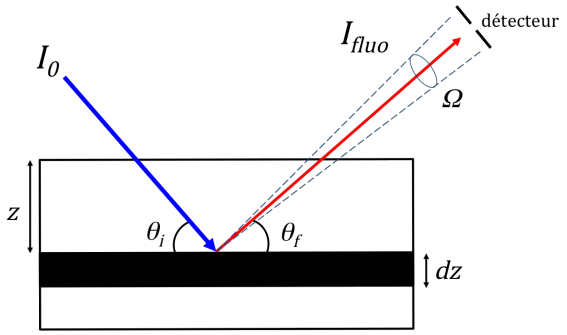

Figure B.1 – Représentation schématique du phénomène d'absorption-fluorescence. Le faisceau de rayons X incident, d'intensité I_0 pénètre dans le matériau, sous une incidence θ_i et une épaisseur z. On s'intéresse aux photons de fluorescence X émis suivant θ_f, dans l'angle solide Ω. On représente le détecteur 4 SDD de la ligne LUCIA. Les diodes étant distantes d'environ 3.5 mm, ils collectent les photons de fluorescence sous un angle $\theta_f \pm \delta\theta$, $\delta\theta$ est évalué en fonction de la distance échantillon-détecteur.

Cette annexe résume le phénomène de l'auto-absorption tel qu'il a été décrit dans l'article de Manuel *et al.* [109] et le manuscript de Haskell [272]. Il donne, en outre, des précisions sur les paramètres d'entrée du code de correction des spectres enregistrés sur la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL [169], avec un système de détection par fluorescence, à quatre *Silicon Drift Detector*.

B.1 Principe de l'auto-absorption

Au cours d'une expérience d'absorption de rayons X, le faisceau de rayons X incident, d'intensité I_0, va exciter un électron $1s$ vers le continuum et laisser un trou de cœur. Il en suit une désexcitation radiative d'un électron des couches supérieures (L ou M) vers le trou de cœur. Il s'agit de fluorescence X, on parle d'émission K_α (respectivement K_β) pour les transitions $L \rightarrow K$ ($M \rightarrow K$). Cependant les photons émis par fluorescence le sont au sein du matériau, ainsi ils doivent encore traverser une distance $z/\sin\theta_f$ (z étant l'épaisseur de l'échantillon et θ_f l'angle de sortie) avant de pouvoir être détectés (voir le schéma sur la Fig. B.1). On nomme ce phénomène auto-absorption et il se manifeste par des structures au seuil (K par exemple) moins intenses que lors d'une mesure en transmission. L'auto-absorption est d'autant plus importante que les échantillons sont concentrés en éléments dits absorbeurs. Par exemple, un échantillon de goethite alumineuse (FeOOH avec des traces de Al) sera concentré en Fe et en O, ainsi aux seuils K de ces éléments l'auto-absorption sera importante. En revanche, au seuil K de Al, qui est une impureté, l'échantillon sera considéré dilué et le phénomène d'auto-absorption sera négligeable.

Le phénomène d'absorption - fluorescence, par une épaisseur d'échantillon dz, se décompose ainsi :

- Une perte d'intensité du faisceau incident dans l'échantillon avant d'être absorbé. D'après la loi de Beer-Lambert on obtient : $\exp[-\mu_{\text{tot}}(\omega)z/\sin\theta_i]$.
- L'absorption par l'atome absorbeur dans une couche infinitésimale : $\frac{\mu_{\text{abs}}(\omega)dz}{\sin\theta_i}$.
- L'émission d'un photon de fluorescence. On introduit $\varepsilon_{\text{fluo}}$, le rendement d'émission quantique.
- Une perte d'intensité du faisceau de fluorescence en quittant l'échantillon : $\exp\left[\frac{-\mu_{\text{tot}}(\omega_{\text{fluo}})z}{\sin\theta_f}\right]$.

Ici nous avons introduit ω qui correspond à la pulsation du photon X incident et ω_{fluo} à celle du photon de fluorescence émis. Nous avons nommé μ_{tot} le coefficient d'absorption linéique total de l'échantillon (à une énergie donnée), qui s'exprime en cm^{-1}, tel que

$$\mu_{\text{tot}} = \mu_{\text{abs}} + \mu_{\text{bg}} \tag{B.1}$$

où μ_{abs} est le coefficient d'absorption linéique de l'élément absorbeur uniquement, et μ_{bg}, le coefficient d'absorption du *background*, c'est-à-dire tous les éléments présents dans l'échantillon excepté l'absorbeur.

B.2 Formules de correction

L'équation fondamentale utilisée pour la correction de la fluorescence [272], tenant compte des quatre étapes énumérées précédemment, est la suivante,

$$\frac{I_{\text{fluo}}(\omega)}{I_0(\omega)} = \varepsilon_{\text{fluo}}\frac{\Omega}{4\pi}\left[\frac{\mu_{\text{abs}}(\omega)}{\mu_{\text{tot}}(\omega) + \mu_{\text{tot}}(\omega_{\text{fluo}})\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f}}\right], \tag{B.2}$$

où $\text{I}_{\text{fluo}}(\omega)$ est l'intensité du faisceau de fluorescence émis.

Définissons le spectre normalisé, $\mathscr{N}$ (sans unité), tel que

$$\mathscr{N}(\omega) = \frac{I_{\text{fluo}}(\omega)/I_0(\omega)}{I_{\text{fluo}}(\omega_0)/I_0(\omega_0)}, \tag{B.3}$$

où $\hbar\omega_0$ est une énergie au-delà du seuil d'absorption mais dans la région XANES (jusqu'à environ 50 eV après le seuil). Afin de déterminer $\sigma(\omega)$, le spectre corrigé

(sans unité), nous utiliserons l'équation suivante,

$$\sigma(\omega) = \frac{\mu_{\text{abs}}(\omega)}{\mu_{\text{abs}}(\omega_0)} = \frac{\mathcal{N}(\omega)\left(\beta\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f}+\gamma\right)}{\left(\beta\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f}+\gamma+1\right)-\mathcal{N}(\omega)} \tag{B.4}$$

où

$$\beta = \frac{\mu_{\text{tot}}(\omega_{\text{fluo}})}{\mu_{\text{abs}}(\omega_0)}, \tag{B.5}$$

$$\gamma = \frac{\mu_{bg}(\omega_0)}{\mu_{\text{abs}}(\omega_0)}. \tag{B.6}$$

Je précise à nouveau que ω_{fluo} correspond à l'énergie de fluorescence de l'atome absorbeur et non pas à l'énergie du seuil. L'Éq. (B.4) est programmée, pour le système de détection par fluorescence à quatre diodes SDD de la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL, dans le code Fortran appelé FLUO2XAS.

B.2.1 Mise en œuvre

Pour un fichier de données acquises sur la ligne de lumière LUCIA au synchrotron SOLEIL, la procédure de correction suivie par le code (FLUO2XAS) est en trois étapes :

- normalisation des spectres expérimentaux à partir d'une énergie ω_0 choisie après le seuil d'absorption. Pour cela, le programme calcule pour chaque spectre la valeur moyenne de $\frac{I_{\text{fluo}}(\omega)}{I_0(\omega)}$ pour $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_{max}$, puis divise $\frac{I_{\text{fluo}}(\omega)}{I_0(\omega)}$ par la valeur obtenue, qu'il utilise comme facteur de normalisation.
- correction de la fluorescence en utilisant la formule de correction, Éq. (B.4). La correction est effectuée sur les spectres normalisés individuels pour prendre en compte le fait que les 4 diodes du détecteur ne collectent pas les photons sous le même θ_f.
- moyennage des spectres normalisés et corrigés sur les quatre diodes du détecteur.

Outre, le fichier de données à corriger, le code nécessite en input :

- les angles θ_i et θ_f, en degrés,
- les paramètres β et γ,
- l'énergie, $\hbar\omega_0$, à partir de laquelle les spectres seront normalisés,
- la distance échantillon-détecteur, telle qu'affichée sur les écrans de contrôle de la ligne LUCIA, en cm.

B.3 Influence des paramètres sur la correction

On illustre ici l'influence des valeurs du couple $\{\beta, \gamma\}$ et du rapport $\sin\theta_i/\sin\theta_f$ sur les corrections de fluorescence, telle qu'appliquée par l'Éq. (B.4).

B.3.1 Calcul du couple $\{\beta, \gamma\}$ et choix de ω_0

Pour calculer les paramètres de correction β et γ, on se réfère aux tables des coefficients d'absorption atomique, μ, rendues disponibles par le NIST [1], lesquelles sont exprimées, soit en barn/atome, soit en cm^2/g. Puisque dans tout le texte le coefficient d'absorption, μ, est en cm^{-1}, il faut absolument les convertir.

Pour cela,

$$\mu[\mathrm{cm}^{-1}] = \mu[\mathrm{barn}]\ 10^{-24}\mathcal{N}_A[\mathrm{mol}^{-1}]\rho[\mathrm{g.cm}^{-3}]\ M^{-1}[\mathrm{mol.g}^{-1}], \tag{B.7}$$

ou bien,

$$\mu[\mathrm{cm}^{-1}] = \mu[\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}]\ \rho[\mathrm{g.cm}^{-3}], \tag{B.8}$$

où ρ est la densité du matériau, qu'il n'est pas nécessaire de calculer explicitement. En effet, dans la mesure où nous corrigeons des spectres normalisés, la densité de l'échantillon n'intervient pas. De ce fait, seule la stœchiométrie du composé étudié est nécessaire. Ainsi, au seuil K de Si dans SiO_2, on aura,

- $\mu_{\mathrm{abs}} = \mu_{Si}$,
- $\mu_{bg} = 2\times\mu_O$,
- $\mu_{\mathrm{tot}} = \mu_{Si} + 2\times\mu_O$.

On remarquera que pour les polymorphes de SiO_2 (quartz, stishovite, *etc.*), à ω_0 donné, les divers coefficients d'absorption, et donc β et γ, sont exactement les mêmes.

Les paramètres β et γ sont à calculer à partir des relations suivantes,

$$\beta = \frac{\sum_{at}^{tot} \mu_{at}^{\mathrm{barn}}(\omega_{\mathrm{fluo}})N_{at}}{\mu_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{barn}}(\omega_0)N_{abs}}, \tag{B.9}$$

$$\gamma = \frac{\sum_{at}^{bg} \mu_{at}^{\mathrm{barn}}(\omega_0)N_{at}}{\mu_{\mathrm{abs}}^{\mathrm{barn}}(\omega_0)N_{abs}}, \tag{B.10}$$

avec N_{at}, le nombre d'atomes de l'espèce chimique considérée et N_{abs} le nombre d'atomes absorbeurs.

1. http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html

Table B.1 – Exemples de valeurs obtenues pour β et γ dans des cas expérimentaux concrets. Le béryl a pour formule chimique $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Les énergies $\hbar\omega_{\text{fluo}}$ et $\hbar\omega_0$ sont exprimées en eV.

Matériau	Atome	θ_i	θ_f	N_{abs}	$\hbar\omega_{\text{fluo}}$	$\hbar\omega_0$	β	γ
MgO	Mg	75°	15°	1	1253.60	1340	0.420	0.269
Al_2O_3	Al	75°	15°	2	1486.70	1600	0.523	0.302
béryl	Al	75°	15°	2	1486.70	1600	2.85	2.24
SiO_2	Si	75°	15°	1	1739.98	1881	0.496	0.305

Au seuil K de cations légers dans des oxydes de référence, dans les conditions expérimentales décrites par θ_i et θ_f, avec des échantillons massifs (monocristallins ou poudres non diluées), on obtient les valeurs présentées dans tableau B.1 pour β et γ. On remarque que pour des composés tels que MgO, Al_2O_3, SiO_2, *etc.* les $\{\beta,\gamma\}$ sont beaucoup plus faibles que pour le béryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) où l'absorbeur est plus dilué. Dans ce dernier cas, l'influence du *background* est importante.

La Fig. B.2, représentant les valeurs de σ en fonction de valeurs de $\mathcal{N}$ pour différents composés, tableau B.1, et différents choix de ω_0, confirme l'influence du *background* car la correction appliquée au béryl est quasiment négligeable. Elle souligne également la faible influence du choix de ω_0. Dans le cas de SiO_2, on constate qu'un pic d'intensité 1.6 du spectre normalisé aura une intensité de 2.24 après cor-

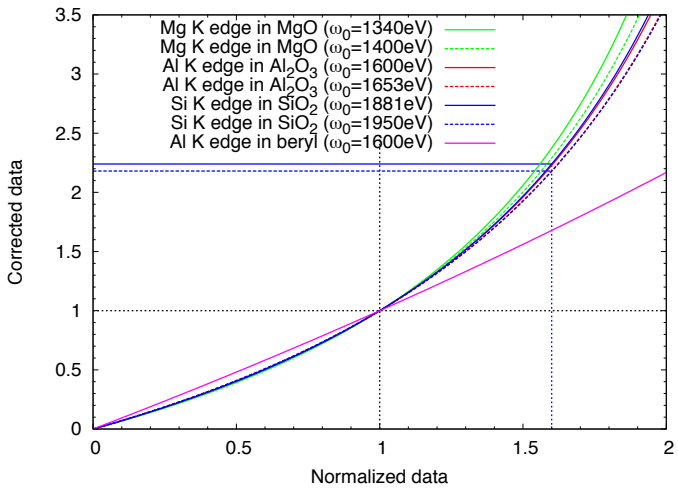

Figure B.2 – Signal corrigé, à l'aide de l'Éq. (B.4), en fonction du signal normalisé, pour différents couples $\{\beta,\gamma\}$ correspondant aux conditions expérimentales listées dans le tableauB.1. En trait plein, les courbes pour ω_0 à $\approx$ 40 eV du seuil, en pointillés, ω_0 à $\approx$ 100 eV du seuil. On remarque la faible influence du choix de l'énergie après seuil sur la correction. Le cas du béryl illustre le fait que lorsque l'élément absorbeur est dilué la correction est plus faible, voire négligeable. Sont mises en valeurs les données pertinentes.

rection, si ω_0 a été choisi à 1881 eV. En revanche, pour $\omega_0 = 1950$ eV ce même pic d'intensité 1.6 sera à 2.17 après correction. Il n'y a pas de règle établie quant au choix de ω_0, mais pour respecter les approximations menant à Éq. (B.4), il doit être choisi après le seuil et dans la zone XANES.

B.3.2 Impact du rapport $\sin\theta_i / \sin\theta_f$

Il est nécessaire d'avoir une évaluation précise du rapport $\sin\theta_i / \sin\theta_f$ car, comme le montre la Fig. B.3, une variation de 5° des angles peut énormément modifier l'allure du spectre corrigé. Ainsi, un pic d'intensité 1.6 du spectre normalisé aura une intensité pouvant varier de 1.98 pour $\{\theta_i, \theta_f\} = \{80°, 10°\}$ à 2.50 pour $\{\theta_i, \theta_f\} = \{70°, 20°\}$. Ce n'est pas négligeable et une erreur d'évaluation des angles fausserait la correction. Ceci est également illustré sur la Fig. B.4 qui représente le spectre XANES mesuré au seuil K de Si dans la stishovite (SiO_2) normalisé et les spectres corrigés pour différents angles, à $\beta = 0.496$ et $\gamma = 0.305$. On remarque que le choix des angles affecte beaucoup la correction de l'auto-absorption.

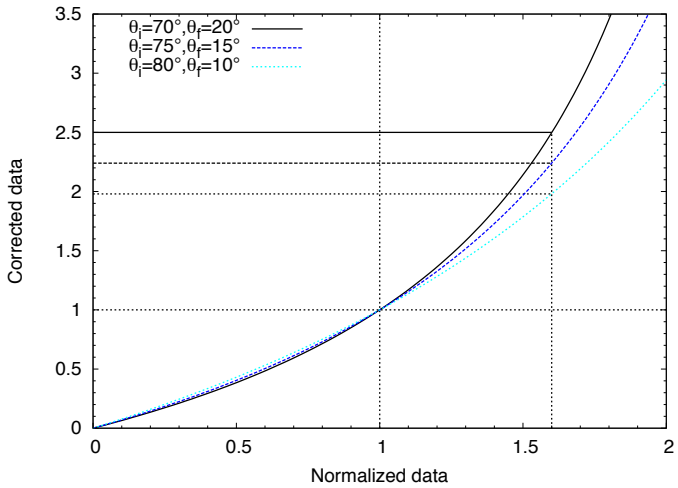

Figure B.3 – Signal corrigé au seuil K de SiO_2, à l'aide de l'Éq. (B.4), en fonction du signal normalisé, pour différents rapports $\sin\theta_i / \sin\theta_f$. Ici, $\beta = 0.496$ et $\gamma = 0.305$. Les valeurs pertinentes sont mises en valeur. On remarque que la variation des angles a un impact important.

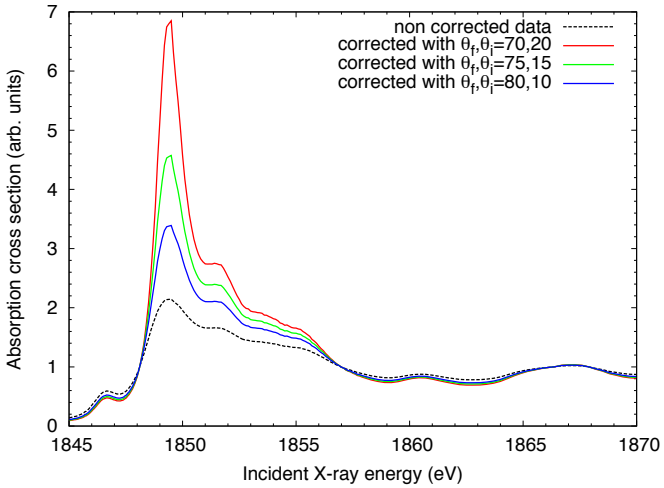

Figure B.4 – Spectre XANES mesuré à température ambiante au seuil K de Si dans SiO_2 (stishovite). Spectres normalisé et corrigés pour différents angles.

B.3.3 Cas particuliers

Dans le cas particulier où $\mathcal{N}(\omega) = 1$, c'est-à-dire quand le spectre normalisé vaut 1, l'Éq. (B.4) devient

$$\sigma(\omega) = \frac{\beta \frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f} + \gamma}{\left(\beta \frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_f} + \gamma + 1\right) - 1} = 1 \tag{B.11}$$

et il n'y a pas de correction du spectre expérimental normalisé, comme cela est illustré sur les Figs. B.2 et B.3.

Il faut aussi remarquer que dans le cas où $\theta_i = 90°$ et $\theta_f = 0°$ (incidence normale et detection à 90°), on a $\sin\theta_i / \sin\theta_f$ qui tend vers l'infini, donc

$$\sigma(\omega) \approx \mathcal{N}(\omega). \tag{B.12}$$

Il n'est donc pas nécessaire de corriger dans ces conditions expérimentales

B.4 Conclusion

L'auto-absorption peut être corrigée simplement en suivant la procédure décrite dans ces notes. Il faut connaître les angles, θ_i et θ_f, la stœchiométrie de l'échantillon sondé pour pouvoir corriger les spectres. Toutefois, il faut être prudent et ne pas

oublier de convertir les données des coefficients d'absorption atomiques provenant des tables en cm^{-1}. Pendant la mesure, il faut en outre porter un soin particulier à la mesure des angles. Il est souvent bon de pouvoir se référer à des données XANES obtenues en transmission, ou en détection d'électron totale, afin de vérifier la correction effectuée. Les illustrations des Figs. B.2–B.4 concernent le cas de mesures sur des échantillons massifs (cristaux, minéraux naturels, *etc.*). Dans le cas d'échantillons en poudre, il est toujours possible de les diluer dans une matrice (carbone, cellulose, *etc.*) afin de minimiser le phénomène d'auto-absorption.

Annexe C

Liste de publications

Les études présentées dans cette ont fait l'objet de rédaction d'articles scientifiques publiés, ou à paraître, dans des revues internationales à comité de relecture. Les publications 1 et 2 sont incluses dans le manuscrit. La publication 3 est une collaboration avec M. Ducher, M. Blanchard de l'IMPMC et D. Vantelon de SOLEIL.

1. **R. Nemausat**, D. Cabaret, Ch. Gervais, Ch. Brouder, N. Trcera, A. Bordage, I. Errea & F. Mauri, *Phonon effects on x-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectroscopies*, Phys. Rev. B **92** 144310 (2015)
2. **R. Nemausat**, Ch. Brouder, Ch. Gervais & D. Cabaret, *First-principles study of phonon effects in X-ray absorption near-edge structure spectroscopy*, J. Phys. : Conf. Ser. 2016 (accepté)
3. M. Ducher, M. Blanchard, D. Vantelon, **R. Nemausat** & D. Cabaret, *Probing the local environment of substitutional Al^{3+} in goethite using X-ray absorption spectroscopy and first-principle calculations*, Phys. Chem. Mineral. 2016

Phonon effects on x-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectroscopies

Ruidy Nemausat,[1,2,*] Delphine Cabaret,[1] Christel Gervais,[2] Christian Brouder,[1] Nicolas Trcera,[3] Amélie Bordage,[4] Ion Errea,[5,6] and Francesco Mauri[1]

[1]*Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR CNRS 7590, 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France*

[2]*Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), UMR CNRS 7574, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris, France*

[3]*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St Aubin, BP 48, F-91192 Gif sur Yvette, France*

[4]*Université Paris-Sud, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), UMR CNRS 8182, 15 rue du doyen Georges Poitou, F-91400, Orsay, France*

[5]*Fisika Aplikatua 1 Saila, EUITI, University of the Basque Country (UPV/EHU), Rafael Moreno "Pitxitxi" Pasealekua 3, 48013 Bilbao, Basque Country, Spain*

[6]*Donostia International Physics Center (DIPC), Manuel Lardizabal Pasealekua 4, 20018 Donostia-San Sebastián, Basque Country, Spain*

(Received 16 September 2015; published 29 October 2015)

In material sciences, spectroscopic approaches combining *ab initio* calculations with experiments are commonly used to accurately analyze the experimental spectral data. Most state-of-the-art first-principles calculations are usually performed assuming an equilibrium static lattice. Yet, nuclear motion affects spectra even when reduced to the zero-point motion at 0 K. We propose a framework based on density-functional theory that includes quantum thermal fluctuations in theoretical x-ray absorption near-edge structure (XANES) and solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies and allows to well describe temperature effects observed experimentally. Within the Born-Oppenheimer and quasiharmonic approximations, we incorporate the nuclear motion by generating several nonequilibrium configurations from the dynamical matrix. The averaged calculated XANES and NMR spectral data have been compared to experiments in MgO. The good agreement obtained between experiments and calculations validates the developed approach, which suggests that calculating the XANES spectra at finite temperature by averaging individual nonequilibrium configurations is a suitable approximation. This study highlights the relevance of phonon renormalization and the relative contributions of thermal expansion and nuclear dynamics on NMR and XANES spectra on a wide range of temperatures.

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.144310 PACS number(s): 78.70.Dm, 76.60.−k, 63.20.kd, 71.15.Mb

I. INTRODUCTION

X-ray absorption near-edge structure (XANES) [1] and solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) [2] spectroscopies are powerful probes of the electronic and local structure of inorganic materials. The combination of these two techniques provides a deep understanding of the electronic and structural properties of materials. For instance, a recent study coupling x-ray absorption spectroscopy and NMR successfully resolved the local structure of Al sites in zeolites [3]. The noticeable improvements in methodology and instrumentation resulted in a spectacular enhancement of the quality and resolution of spectra for both techniques [4–7]. Nonetheless, the huge amount of information contained in experimental spectra makes their accurate assignment difficult. To address this difficulty, theoretical tools are used beforehand or in conjunction with experimental data [8–10].

Most first-principles calculations in the solid-state consider the nuclei fixed at their equilibrium positions, as obtained by x-ray or neutron diffraction. However, atoms are subjected to quantum thermal fluctuations, which reduce to the zero-point motion at the absolute zero (0 K). Temperature-dependent experiments exhibit significant variations of spectroscopic properties, such as chemical shifts [11,12], relaxation times [13], and electric field gradient values [14–17] (EFG) measured by NMR or the pre-edge structures observed in XANES spectra of oxide materials [18–20]. In the case of NMR, it has been observed that the chemical shifts vary of several ppm when temperature increases over thousands of degrees [11,12]. The EFG tensor is also very sensitive to temperature, and nuclear quadrupole resonance experiments have shown a variation of the resonances frequencies $\nu_{\pm,0}$ up to -0.2 kHz K^{-1} [14,15]. In the case of XANES spectroscopy, it has been recently shown that the intensity and position of the pre-edge peak highly depend on temperature [18–20]. It has been demonstrated that the pre-edge structure is due to a violation of symmetry induced by the quantum thermal fluctuations. For instance, at the Al K edge of various oxides, the nuclear motion is responsible for the appearance of a pre-edge peak corresponding to the $1s \rightarrow 3s$ forbidden electronic transitions [20–22].

Multiple attempts to theoretically reproduce the lattice dynamical effects in solid-state spectroscopies have emerged in the literature. Pioneering approaches based on averaging the chemical shielding tensors over different orientations of mobile species were proposed to include nuclear motion in NMR calculations [23,24]. In parallel, it was shown that small displacements of either the absorbing atom [20,21,25] or the $1s$ initial wave function in the crude Born-Oppenheimer approximation [22] could reveal forbidden transitions in K-edge XANES spectra. Although quite promising, these methods do not account for the collective lattice dynamics. A substantial theoretical work proved that vibrations could be represented as the convolution of the x-ray absorption cross

*ruidy.nemausat@impmc.upmc.fr

 ©2015 American Physical Society

section, calculated for the equilibrium configuration, with the phonon spectral function [26,27]. This theory has been applied to reproduce room-temperature experimental XANES spectra in Ref. [20]. In the case of nonquantum nuclear motion, the method of choice would be molecular dynamics (MD) at finite temperature, either classical or *ab initio*. In NMR, *ab initio* MD was used to study the dependence on temperature of the chemical shift [12,28–31] and quadrupolar relaxation rates [13,32], but mostly in organic compounds. MD calculations were also used in XANES to calculate Li and S K-edges XANES spectra of Li-ion batteries at room temperature [33,34] or the Al and Fe K edges in warm dense plasmas [35–37]. However, MD considers the vibrations as a classical phenomenon and is therefore appropriate only if $k_B T > \hbar\varpi_{\text{vib}}$, with ϖ_{vib} the vibration frequency [38]. To account for the quantum behavior of vibrations, path-integral molecular dynamics (PIMD) was used to simulate NMR [39] and C K-edge near-edge x-ray absorption fine-structure (NEXAFS) [40] spectra in organic compounds. In both spectroscopies, the results were improved using PIMD, but at the cost of a larger statistical error. Seeking for computationally less expensive methods, Monte Carlo sampling has been used to account for the vibrational effects on the chemical shifts in MgO [41], and recently a more computationally efficient method arose by assuming a quadratic coupling between vibrations and the shielding tensor [42]. The Monte Carlo sampling method was also used to simulate XANES spectra of molecules in solutions [43], but, to our knowledge, it has not been applied to inorganic solids yet.

The purpose of this work is to describe quantum thermal fluctuations, using methods based on density-functional theory (DFT) [44]. In the Born-Oppenheimer (BO) [45] and quasiharmonic approximation (QHA) [46,47], the thermal effects are modeled by generating atomic position configurations obeying quantum statistics at finite temperatures. The theoretical work is confronted to NMR and recently acquired XANES temperature-dependent experiments for MgO. This ionic oxide has been chosen for three main reasons: (i) its rock-salt structure is ideal to observe thermal effects as its lattice constant is the only free parameter, (ii) it shows no phase transition up to its melting point around 3250 K [48], allowing a wide temperature range for experimental measurements, (iii) multiple theoretical studies demonstrated that the harmonic behavior of MgO remains at temperature as high as 1500 K and its Debye temperature has been found, theoretically, to be about 941 K [49–51].

The paper is structured as follows. In Sec. II, the formalism upon which our theoretical model is based is detailed. In Sec. III, experimental and computational details are given. In Sec. IV, experimental and theoretical results obtained on MgO are presented and discussed. Finally, the conclusions of this work are drawn in Sec. V.

II. FORMALISM

A. Quasiharmonic vibrations

A crystal can be seen as a system of N nuclei and N_e electrons with respective position vectors $(\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_N)$ and $(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_{N_e})$. The collective coordinates $\overline{\mathbf{R}} = (\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_N)$ and $\overline{\mathbf{r}} = (\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_{N_e})$ are used thereafter. The stationary states of the system are described by the wave-function $\Psi(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}})$ solution of the following general Schrödinger equation:

$$(T_N + T_e + V_e + V_{e-N} + V_N)\Psi(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}) = E\Psi(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}), \quad (1)$$

with T_N the kinetic nuclear operator, T_e the kinetic electronic operator, V_e the Coulomb potential between electrons, V_{e-N} the Coulomb potential between nuclei and electrons, and V_N the Coulomb potential between nuclei. The total energy of the crystal is denoted by E.

In the BO approximation, which assumes that the electronic cloud reacts instantaneously to the nuclear motion, the wave-function solution of Eq. (1) can be approximated as the product

$$\Psi_n^j(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}}) = \chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) \quad (2)$$

of an electronic part $\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})$, in which $\overline{\mathbf{R}}$ is a parameter, and a nuclear part $\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})$. The electron orbital index is n, and j indexes vibrational states.

The Hamiltonian acting onto the electronic variables is labeled $H_{\text{BO}} = T_e + V_e + V_{e-N} + V_N$, where V_N is then a constant energy term determined for a given nuclei configuration $\overline{\mathbf{R}}$. Thus, H_{BO} is parametrized by $\overline{\mathbf{R}}$. The electronic wave function $\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}})$ is solution of the Schrödinger equation

$$H_{\text{BO}}\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}) = \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\overline{\mathbf{r}};\overline{\mathbf{R}}), \quad (3)$$

which introduces the energy surface $\varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})$. In the BO approximation, the lattice dynamics is described by

$$[T_N + \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})]\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}) = E_n^j\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}), \quad (4)$$

where the vibrational wave functions $\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})$ are the orthonormal solutions and E_n^j is the total energy of the whole crystal. Equations (3) and (4) imply that $\{\psi_n\}$ and $\{\chi_n\}$ are complete basis sets of eigenvectors of H_{BO} and of the nuclear Hamiltonian $[T_N + \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})]$, respectively, leading to the completeness relations

$$\sum_n \psi_n^*(\overline{\mathbf{r}},\overline{\mathbf{R}})\psi_n(\overline{\mathbf{r}}',\overline{\mathbf{R}}) = \delta(\overline{\mathbf{r}} - \overline{\mathbf{r}}') \quad \forall\, \overline{\mathbf{R}}, \quad (5)$$

$$\sum_j \chi_n^j(\overline{\mathbf{R}})\chi_n^j(\overline{\mathbf{R}}') = \delta(\overline{\mathbf{R}} - \overline{\mathbf{R}}') \quad \forall\, n. \quad (6)$$

The phonon-induced displacement of nucleus I in the Cartesian direction α,

$$u_I^\alpha = R_I^\alpha - R_{I,(\text{eq})}^\alpha, \quad (7)$$

is small compared to the atomic bond length. Thus, a Taylor expansion of the BO energy surface as a function of the nuclear displacements can be carried out and is truncated at the second order in the harmonic approximation. The energy scale is shifted such as the zero-order term is null and the first-order term vanishes because forces acting on individual nuclei are zero at equilibrium. In this approximation, $[T_N + \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})]$ becomes the nuclear harmonic Hamiltonian as

$$\mathcal{H} = \sum_{I=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{3}\frac{(P_I^\alpha)^2}{2M_I} + \frac{1}{2}\sum_{I,J}^{N}\sum_{\alpha,\alpha'}^{3} u_I^\alpha \mathcal{C}_{\alpha\alpha'}^{IJ} u_J^{\alpha'}, \quad (8)$$

where T_N is explicitly written in terms of $\mathbf{P}_I$, the momentum operator of the Ith nucleus. In Eq. (8), we have introduced the

interatomic force constant matrix $\mathcal{C}$ whose elements are

$$\mathcal{C}^{IJ}_{\alpha\alpha'} = \left.\frac{\partial^2 \varepsilon_n(\overline{\mathbf{R}})}{\partial u^\alpha_I \partial u^{\alpha'}_J}\right|_{(\mathrm{eq})}. \tag{9}$$

Rescaling $\mathcal{C}$ by the nuclei masses defines the dynamical matrix, whose diagonalization as

$$\sum_{J=1}^{N}\sum_{\alpha'=1}^{3} \frac{\mathcal{C}^{IJ}_{\alpha\alpha'}}{\sqrt{M_I M_J}} \epsilon^{\alpha'}_{J\mu} = \varpi^2_\mu \epsilon^\alpha_{I\mu} \tag{10}$$

provides phonon polarization vectors $\epsilon^\alpha_{I\mu}$ and phonon frequencies ϖ_μ, where μ indexes phonon modes. Using in Eq. (8)

$$u^\alpha_I = \sum_{\mu=1}^{3N} \frac{1}{\sqrt{M_I}} \epsilon^\alpha_{I\mu} q_\mu, \tag{11}$$

$$P^\alpha_I = \sum_{\mu=1}^{3N} \sqrt{M_I} \epsilon^\alpha_{I\mu} p_\mu, \tag{12}$$

which introduce the normal coordinates q_μ and $p_\mu = \dot{q}_\mu$, $\mathcal{H}$ can be written as a sum of $3N$-independent Hamiltonian operators of harmonic oscillators

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu=1}^{3N} \left(p^2_\mu + \varpi^2_\mu q^2_\mu\right)/2. \tag{13}$$

Nevertheless, a harmonic model considers the phonon normal modes as independent quasiparticles and does not account for any anharmonic phenomenon, such as thermal expansion. In this work, QHA is used to include thermal expansion effects. The model is no longer purely harmonic but does not describe phonon-phonon interaction, as the phonon normal modes are still independent. Within QHA, the probability $\mathcal{P}(\overline{q})$ of finding the system in any set of normal coordinates $\overline{q}$ is expressed as a product of Gaussian functions corresponding to a normal distribution whose widths depend on temperature and phonon frequency [52]. The Gaussian functions are centered on $q_\mu = 0$, i.e., at the equilibrium position when $\mathbf{u}_I = \mathbf{0}$ [Eq. (11)]. The $\mathcal{P}(\overline{\mathbf{R}})$ probability distribution is written as

$$\mathcal{P}(\overline{\mathbf{R}}) = \mathcal{A} \exp\left(-\sum_{IJ\alpha\alpha'\mu} \frac{\sqrt{M_I M_J}}{2a^2_\mu} \epsilon^\alpha_{I\mu} \epsilon^{\alpha'}_{J\mu} u^\alpha_I u^{\alpha'}_J\right) \tag{14}$$

with $\mathcal{A}$ a normalization constant. The a_μ normal length of the μ vibration mode is the standard deviation of collective normal coordinates $\overline{q}$ and depends explicitly on temperature T and phonon frequencies ϖ_μ:

$$a_\mu = \sqrt{\frac{\hbar}{2\varpi_\mu} \coth\left(\frac{\beta\hbar\varpi_\mu}{2}\right)}, \tag{15}$$

with $\beta = 1/k_B T$. Equation (15) describes how the phonon normal modes are thermally populated. The statistical average of any observable $\mathcal{O}$ is then

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int d\overline{\mathbf{R}}\, \mathcal{O}(\overline{\mathbf{R}})\, \mathcal{P}(\overline{\mathbf{R}}). \tag{16}$$

For a given crystal, after calculating and diagonalizing the dynamical matrix [Eq. (10)] to obtain the phonon frequencies ϖ_μ and polarization vectors ϵ_μ, a set of N_c nuclear configurations obeying the $\mathcal{P}(\overline{\mathbf{R}})$ quantum statistical distribution is generated. For each μ mode, a set $\{x^i_\mu\}_{i=1\ldots N_c}$ of N_c random Gaussian numbers is created. Then, each x_μ is multiplied by the corresponding normal length a_μ, as defined in Eq. (15). The set of so-generated normal coordinates $\{q^i_\mu = x^i_\mu a_\mu\}_{i=1\ldots N_c}$ obeys the probability distribution [Eq. (14)]. The nuclear position collective vectors $\{\overline{\mathbf{R}}^i\}_{i=1\ldots N_c}$ are obtained using Eqs. (7) and (11) such as

$$R^{\alpha,i}_I = R^{\alpha,i}_{I,(\mathrm{eq})} + \sum_{\mu=1}^{3N} \frac{1}{\sqrt{M_I}} \epsilon^\alpha_{I\mu} a_\mu x^i_\mu. \tag{17}$$

According to the importance sampling technique, Eq. (16) is equivalent to

$$\langle \mathcal{O} \rangle \simeq \frac{1}{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \mathcal{O}(\overline{\mathbf{R}}^i). \tag{18}$$

In this work, $\mathcal{O}(\overline{\mathbf{R}}^i)$ is either the nuclear magnetic shielding tensor, the EFG tensor, or the XANES cross section for the ith configuration.

B. Nuclear magnetic resonance spectroscopy

To compare with NMR experiments, for each nucleus, the isotropic value of the magnetic shielding tensor $\boldsymbol{\sigma}$ is evaluated as $\sigma_{\mathrm{iso}} = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\sigma})/3$. More precisely, the isotropic chemical shift $\delta_{\mathrm{iso}} \simeq -(\sigma_{\mathrm{iso}} - \sigma_{\mathrm{ref}})$ is considered, where σ_{ref} is the isotropic shielding of the standard reference. Unlike the Larmor frequency, δ_{iso} contains the response of the electronic system to the magnetic perturbation and is therefore an explicit function of the electronic environment around the probed nucleus. Thus, $\delta_{\mathrm{iso}} = \delta_{\mathrm{iso}}(\overline{\mathbf{R}})$ and $\langle \delta_{\mathrm{iso}}(\overline{\mathbf{R}}) \rangle$ is obtained as in Eq. (18).

C. XANES spectroscopy

In a single-electron approach, at the K edge, the XANES cross section, in the electric dipole approximation is usually given by [53]

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar\omega \sum_n |\langle \psi_n | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_{1s} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_{1s} - \hbar\omega), \tag{19}$$

where $\hbar\omega$ and $\hat{\mathbf{e}}$ are the energy and polarization vector of the incident x-ray photon, respectively, and α_0 the fine-structure constant. The final $|\psi_n\rangle$ and initial $|\psi_{1s}\rangle$ electronic states of energy ε_n and ε_{1s}, respectively, are solution of Eq. (3).

Equation (19) rests upon the assumption that the nuclei are fixed in a generic configuration, hence, σ is parametrized by $\overline{\mathbf{R}}$, i.e., $\sigma(\hbar\omega) = \sigma(\hbar\omega; \overline{\mathbf{R}})$. A more rigorous expression of the cross section accounting for the total system of nuclei and electrons is

$$\sigma_{\mathrm{tot}}(\hbar\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar\omega \sum_{n,j} \left|\left\langle \Psi^j_n \middle| \hat{\mathbf{e}} \cdot \overline{\mathbf{r}} \middle| \Psi^0_{1s} \right\rangle\right|^2 \delta\left(E^j_n - E^0_{1s} - \hbar\omega\right), \tag{20}$$

where the Ψ_{1s}^0 initial state and Ψ_n^j final states are defined as in Eq. (2). In Appendix, it is demonstrated that σ_{tot} can be expressed, using the first order of the expansion given in Eq. (A3), by

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = \int d\overline{\mathbf{R}}\, \mathcal{P}(\overline{\mathbf{R}})\, \sigma(\hbar\omega; \overline{\mathbf{R}}), \tag{21}$$

with $\mathcal{P}(\overline{\mathbf{R}})$ the quasiharmonic weighting displacement distribution. The next orders of the expansion in Eq. (A3) are not considered in this work. In Eq. (21), σ_{tot} is the average of individual configuration cross sections $\sigma(\hbar\omega; \overline{\mathbf{R}})$ using a probability distribution that takes into account the temperature and vibrations frequencies in a form consistent with Eq. (18).

III. EXPERIMENTAL AND CALCULATION DETAILS

A. Experimental setup

Mg K-edge x-ray absorption experiments were performed at the LUCIA beam line (SOLEIL Saint-Aubin, France) [54]. The incident energy range (1280–1400 eV) was selected to include the Mg K edge using a double Beryl monochromator. The pressure in the experimental chamber was 10^{-7} mbar. The incident x-ray beam was set to a spot size of 1×2 mm^2. Temperature-dependent measurement were conducted at 300, 573, 773, 873, and 1273 K using a boron-nitride furnace. Only the spectra recorded at 300, 573, and 873 K are shown. The 4-cm^2 MgO single crystal was held using a perforated lamella of molybdenum. The temperature of the sample was measured using a chromel-alumel thermocouple. The spectra were recorded in fluorescence mode with a four-element silicon drift diode detector, protected from infrared and visible radiations by a thin beryllium window. To maximize the signal/noise ratio, each point was obtained after a 5-s acquisition time and five spectra were measured for each temperature. The self-absorption correction and spectra normalization were applied as in Ref. [20].

The temperature-dependent measurements of ^{25}Mg and ^{17}O static isotropic chemical shifts in MgO are taken from Ref. [11]. The NMR active isotopes ^{25}Mg and ^{17}O have weak natural abundances and gyromagnetic ratios, thus experiments required isotopically enriched samples. Both nuclei are quadrupolar ($I_{\text{spin}} = \frac{5}{2}$) but, as any atomic site in MgO presents O_h symmetry, the experimental EFG vanishes. Therefore, NMR peaks do not suffer from quadrupolar broadening and shifting.

B. Calculation details

All the calculations were performed using the pseudopotential, plane-wave QUANTUM ESPRESSO suite of codes [55], within the DFT-PBE generalized gradient approximation (GGA) [56]. The details of the pseudopotential used herein are given in Table I. Most of the calculations were done using ultrasoft [57] gauge-including projector augmented wave (GIPAW) [58] pseudopotentials except for the NMR calculations for which norm-conserving Troullier-Martin [59] GIPAW pseudopotentials were preferred.

The method detailed in Sec. II has been carried out creating the configurations at the quasiharmonic level with the stochastic self-consistent harmonic approximation (SSCHA) code [60,61] starting from the QHA dynamical matrices of MgO, which crystallizes in space group $Fm\overline{3}m$ with a room-temperature lattice parameter $a = 4.21$ Å. The NMR and XANES calculations were performed for temperatures ranging from 0 to 1273 K with the experimental lattice parameters [62], so that the configurations and spectroscopic results account for the thermal-expansion anharmonic effect. The 0-K calculations were performed using the 12-K lattice parameter [63].

TABLE I. Parameters of generation for Troullier-Martin ultrasoft (US) and norm-conserving (NC) pseudopotentials. Bessel functions are used to pseudize the augmentation charges. The radii are in bohr units.

Atom	Valence states (radius)	Local part
Mg (NC)	$3s^1(2.00)\ 3p^0(2.00)\ 3d^0(2.00)$	d
O (NC)	$2s^2(1.45)\ 2p^3(1.45)$	p
Mg[a] (US)	$3s^2(2.50)\ 3p^0(2.60)\ 3d^0(2.30)$	d
O (US)	$2s^2(1.35)\ 2p^4(1.35)$	p

[a]The pseudopotential of the absorbing Mg atom was generated using the same parameters but with only one $1s$ core electron and used in the XANES calculation.

Self-consistent electronic densities were calculated in the unit cell at the volume of each corresponding temperature. A $4 \times 4 \times 4$ **k**-point grid sampled the Brillouin zone [64] and a plane-wave energy cutoff (density) for the wave functions of 45 (540) Ry was chosen. Then, the dynamical matrices were calculated using density-functional perturbation theory [65,66] on a **q**-point grid commensurable with the supercell size needed for NMR and XANES calculations thereafter. Long-range electrostatic interactions were taken into account by calculating Born effective charges and electronic dielectric tensor [67].

NMR calculations were performed using the GIPAW package [58,68]. For each temperature, the calculations were conducted for $2 \times 2 \times 2$ supercell configurations containing 64 atoms. Each calculation was done on a $2 \times 2 \times 2$ **k**-point grid, with a plane-wave energy cutoff for the wave functions (resp. density) of 90 (resp. 360) Ry. The convergence was reached for 10 configurations at each temperature. For a given temperature, 640 isotropic shielding tensors were calculated and averaged for each nucleus. In this work, σ_{ref} is chosen so that experimental and calculated values match at room temperature. The principal components V_{xx}, V_{yy}, and V_{zz} of the EFG tensor defined with $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$ are obtained by diagonalization of the tensor. The quadrupolar coupling constants C_Q defined as $C_Q = eQV_{zz}/h$ were estimated with Q values from Ref. [69] and were found negligible at each temperature. This behavior is consistent with the crystal symmetry and experimental results. Indeed, in a perfect cubic environment we expect the first-order EFG tensor quantities to vanish.

For each temperature, the XANES spectra were calculated using the XSPECTRA package [70,71] in $3 \times 3 \times 3$ supercell configurations containing 216 atoms, each including one $1s$ full core hole in a random Mg site. The self-consistent electronic density was obtained at the Γ point of the Brillouin zone

with a plane-wave energy (resp. density) cutoff of 45 (resp. 540) Ry. The XANES theoretical spectra were performed on a $4 \times 4 \times 4$ **k**-point grid with a constant broadening parameter of 0.5 eV. For a given configuration, three polarized XANES spectra were calculated for the x-ray polarization vector $\hat{\mathbf{e}}$ parallel to each of the Cartesian axes and the average gave an isotropic XANES spectrum. As a convergence criterion, it has been verified that the averaged polarized spectra along each Cartesian direction matched, as expected in a cubic crystal. The convergence was reached for a number of 30 configurations at each temperature. In the pseudopotential approximation, only valence electrons are considered, hence, the energy scale has no physical meaning and a core-level shift has to be applied before comparing and averaging theoretical spectra [Eq. (18)]. Similarly to previous works [72–74], the core-level shift in the ith configuration is taken into account as follows:

$$E \rightarrow E - \varepsilon^i_{\mathrm{LUB}} + \left(E^i_{\mathrm{XCH}} - E^i_{\mathrm{GS}}\right). \tag{22}$$

In this rescaling, the energy of the lowest unoccupied electronic band $\varepsilon^i_{\mathrm{LUB}}$ was subtracted and the energy difference between the system with one $1s$ core hole and one electron in the first available electronic state (E^i_{XCH}) and that of the ground state (E^i_{GS}) was added. Finally, all the spectra were shifted by 1303.8 eV to match the experimental main edge peak energy position at room temperature. To interpret XANES spectra, local and partial density of states (DOS) were calculated in the $3 \times 3 \times 3$ supercell configurations using Löwdin projections on a $4 \times 4 \times 4$ **k**-point grid with a Gaussian broadening parameter of 0.3 eV.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Solid-state NMR spectroscopy

Figure 1 compares the temperature dependence of the experimental NMR measurements from Ref. [11] with the calculated isotropic chemical shifts δ_{iso} of ^{25}Mg and ^{17}O in MgO up to 1273 K. For both nuclei, the calculated values closely reproduce the experimental trend: the chemical shift increases with temperature. In addition, the contribution of the thermal expansion is displayed. The incorporation of the quantum motion of nuclei is mandatory since it improves the agreement with experiment, especially for ^{25}Mg. Without the quantum motion, considering only the thermal expansion leads to a downward trend in ^{25}Mg and an upward one in ^{17}O. These opposite trends come from the fact that unlike ^{25}Mg, the chemical shift of ^{17}O is not a function of the Mg-O bond length. Indeed, the chemical shift of ^{17}O depends on the interaction between the empty d states of ^{25}Mg and the $2p$ states of ^{17}O, which results in a deshielding of ^{17}O [75].

TABLE II. Slopes of the temperature-dependent chemical shifts δ_{iso} for temperatures ranging from 300 to 1300 K, in ppm K^{-1}. The given values are the best-fit lines in the room- to high-temperature region. The experimental results are reported and compared to calculated values from this work and previous studies.

Nucleus	Expt.[a]	This work	Calc.[b]	Calc.[c]
^{25}Mg	0.002	0.003	0.004	0.005
^{17}O	0.008	0.010	0.011	0.005

[a]Reference [11].
[b]Reference [41].
[c]Reference [42].

The linear trend behavior of the chemical shift observed from 300 to 1273 K is consistent with experiments and previous theoretical studies [41,42]. Our results show a better agreement with experiments than other theoretical studies; the corresponding slopes obtained for each nucleus are summarized in Table II. The method used in Ref. [41] is similar to ours, but the remaining discrepancies may come from a less accurate description of the phonons' dispersion and quasiharmonic vibrational wave functions. In Ref. [42], the coupling between the phonons and the chemical shift tensor was expanded in terms of vibrational-mode amplitudes and was assumed to be quadratic. However, in this study, the thermal expansion was neglected, thus, the results cannot be

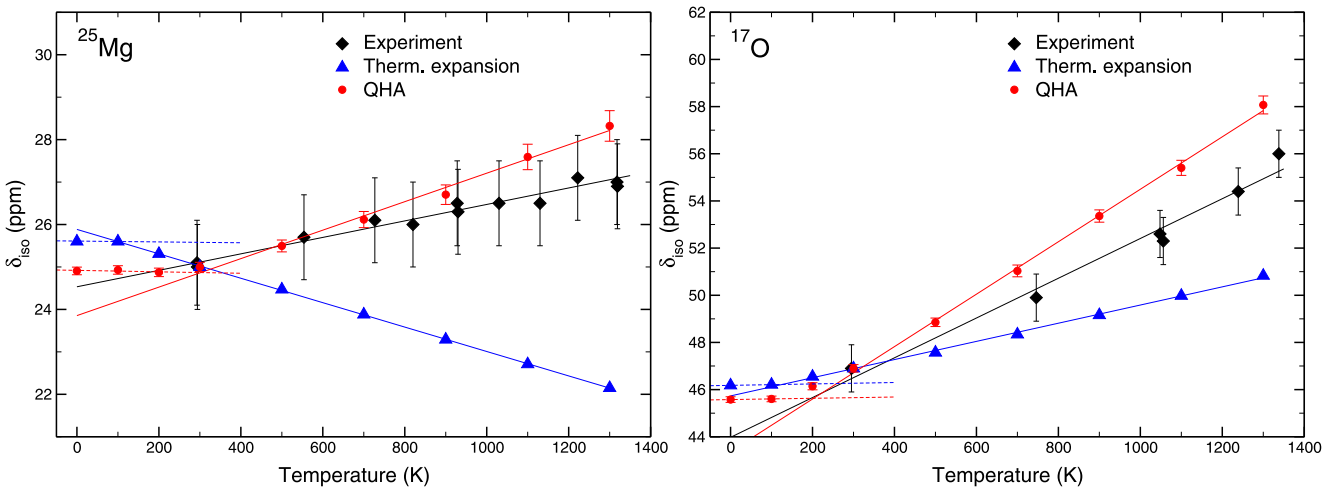

FIG. 1. (Color online) Temperature-dependent isotropic chemical shift of ^{25}Mg and ^{17}O in MgO obtained experimentally [11] (diamonds), calculated in the QHA (circles), and considering only the thermal expansion (triangles). The linear fits of each data set are displayed. For the QHA calculation, two independent linear contributions are observed: from 0 to 100 K and from 300 to 1273 K. The experimental errors bars are set to ± 1 ppm as in the original paper, while the calculated error bars are the statistical uncertainties.

compared to experiment and the same slope is reported for the temperature dependence of both nuclei unlike experiments.

The linear behavior in the room- to high-temperature region arises from a combination of both the thermal expansion and dynamics of nuclei. These two effects are constant in the low-temperature regime, from 0 to 100 K, where the vanishing thermal expansion gives rise to a flat temperature dependence and the dynamics of the nuclei reduces to a $\Delta\delta_{\rm iso}$ constant term (Fig. 1). The zero-point renormalization of the chemical shift is evaluated to $\Delta\delta_{\rm iso}(^{25}{\rm Mg}) = 0.69$ ppm and $\Delta\delta_{\rm iso}(^{17}{\rm O}) = 0.60$ ppm, respectively. Above 300 K, the amplitude of the dynamical part outweighs the thermal expansion. Finally, in the intermediate temperature region (typically between 100 and 300 K) there is a competition between the two components of the temperature dependence that leads to the observed curvature.

The origin of the remaining discrepancies between calculated and experimental slopes has to be investigated. The overestimation of the temperature dependence of both nuclei chemical shifts could be related to a deficiency of GGA. Indeed, it is well known that GGA overestimates slightly the interatomic distances of solids and underrates phonon frequencies [76]. Although experimental lattice parameters are chosen to balance this effect, the use of more accurate GGA functionals [77,78] might enhance the agreement. Furthermore, it has been noticed that, in ionic compounds containing alkaline-earth cations, the calculation-experiment correlation lines of NMR parameters, as calculated within GGA, deviate from the ideal value 1 [79]. In the case of CaO, it has been observed that the shortening of the bond length induces an artificial hybridization between the $3d$ states of Ca and the $2p$ of O [75]. This problem was addressed by the use of a corrected Ca pseudopotential. To a lesser extent, this problem can occur in MgO. Laskowski *et al.* [79] proposed to use GGA + U instead of standard GGA to better describe the $3d$ states of the cation. Finally, one may argue about a failure of QHA, but the theory has revealed to accurately provide the lattice dynamical properties in MgO up to 1100 K under ambient pressure conditions [80]. To go beyond QHA, anharmonic effects in periodic solids can be investigated in a numerically feasible manner using the vibrational self-consistent field method [81] or the SSCHA [61].

B. XANES spectroscopy

In Fig. 2(a), the experimental Mg K-edge XANES spectra are reported. While temperature continuously smoothes the XANES features, the P pre-edge peak increases and shifts towards lower energy. To a lesser extent, this energy shift is also visible for the A main edge peak and the following features. These temperature effects have been also observed at the Al K edge in corundum (α-Al_2O_3) and beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) [20]. The corresponding calculated XANES spectra are plotted in Fig. 2(b) along with the 0- and 1273-K spectra. Calculations reproduce closely experiments over all the explored incident x-ray photon energy range, as highlighted by the similarity of the difference of each spectrum with the room-temperature one. However, the intensity of the calculated pre-edge is underestimated: the experimental and calculated P/A intensity ratios are about $\frac{1}{5}$ and $\frac{1}{7}$, respectively. This mismatch may

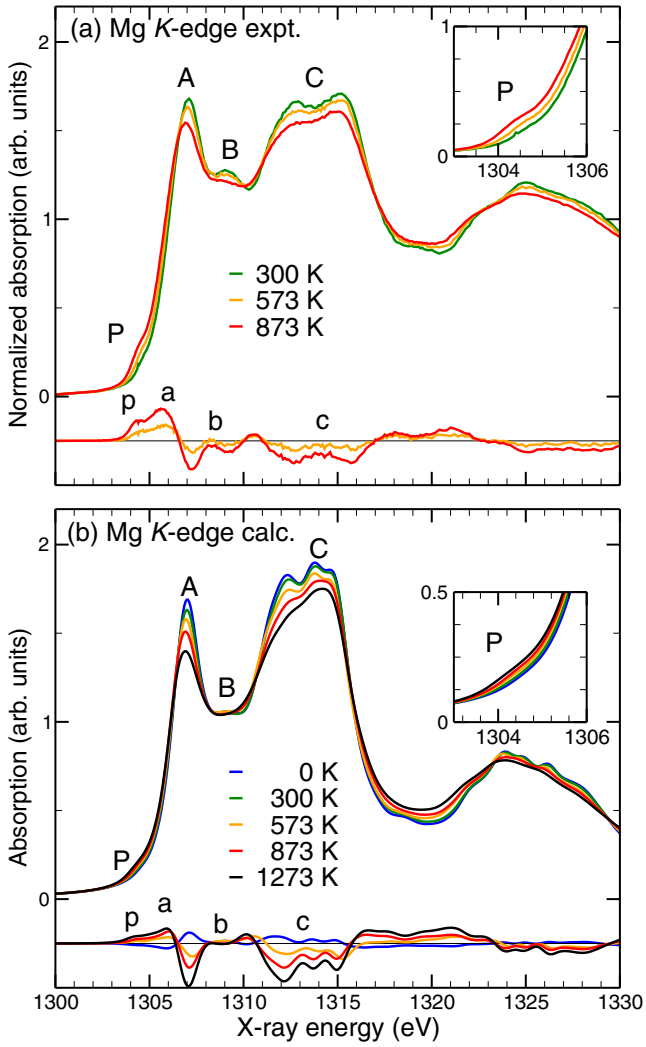

FIG. 2. (Color online) Mg K-edge XANES experimental (a) and QHA-calculated (b) spectra of MgO, for temperature up to 1273 K, along with difference of each spectrum with respect to the room-temperature one.

come from the first-order expansion of the x-ray absorption cross section [Eq. (21)]. Going further than the first order is a possible improvement of the method. In addition, as for NMR, configurations obtained beyond QHA could lead to a better agreement with experiment [60,81].

The temperature dependence of the P and A peaks energy positions is shown in Fig. 3. For temperature ranging from 300 to 1273 K, the theory-experiment agreement is satisfactory: the experimental and calculated P peak variation is 0.55 and 0.41 eV, respectively. For peak A, the experimental (resp. calculated) variation is 0.17 eV (resp. 0.12 eV). The results are comforted by the experimental observations at the Al K edge in corundum where the pre-edge position decreased of about 0.4 eV from 300 to 930 K [20]. The origin of these shifts may be related to the band-gap evolution in temperature. In ionic compounds, the lattice expansion affects electronic bands. In MgO, the band gap was shown to decrease by 0.91 eV, from 300 to 1273 K, using optical reflectivity measurements [82]. Moreover, the electron-phonon interaction contributes more

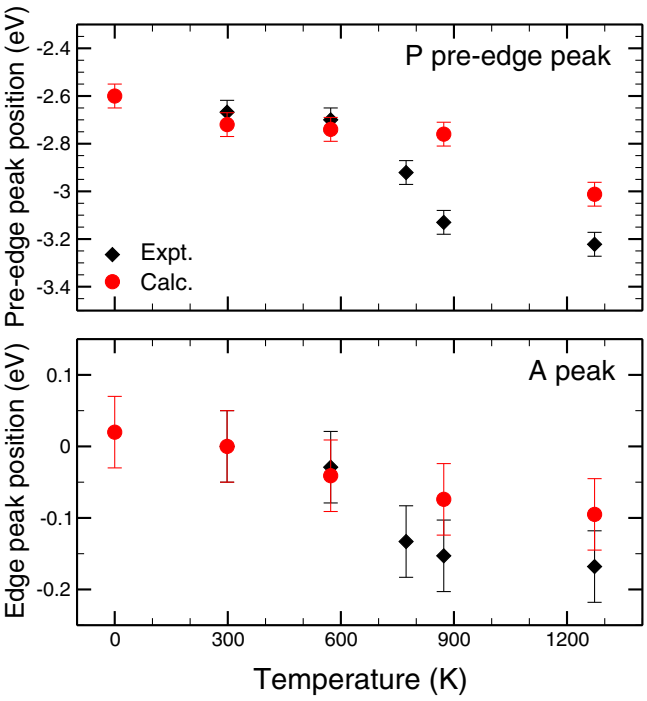

FIG. 3. (Color online) Experimental and calculated energy positions of P (upper panel) and A (lower panel) peaks as a function of temperature. The energy positions are given with respect to the A peak position at 300 K.

than the thermal expansion to the band-gap narrowing [83,84]. Over the same range of temperature, our calculations achieved a similar band-gap decrease (0.78 eV), while the decrease only due to thermal expansion is 0.3 eV.

The energy shift to lower energy does not exclusively concern the P and A features since it is visible over all the spectral energy range. For instance, peak D moves by about 0.1 eV to lower energy as temperature increases. The decreasing shift agrees with the empirical Natoli's rule ($Ed^2 = \text{cste}$) [85], which states that the energy position decreases with increasing interatomic distance. Therefore, this signature can be related to the thermal expansion. Figure 4 displays the Mg K-edge XANES spectra calculated in the equilibrium configuration at

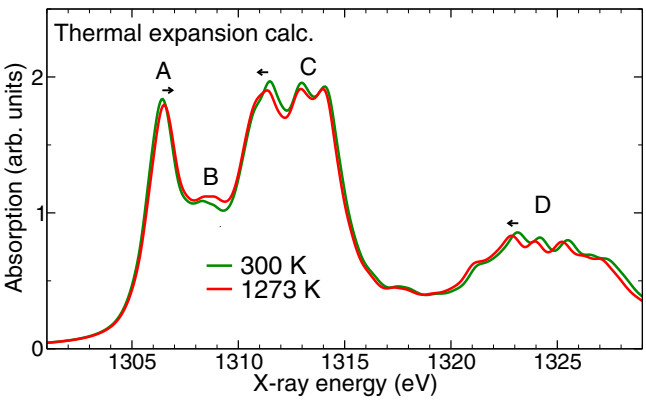

FIG. 4. (Color online) Calculated Mg K-edge XANES spectra in MgO considering only the thermal expansion.

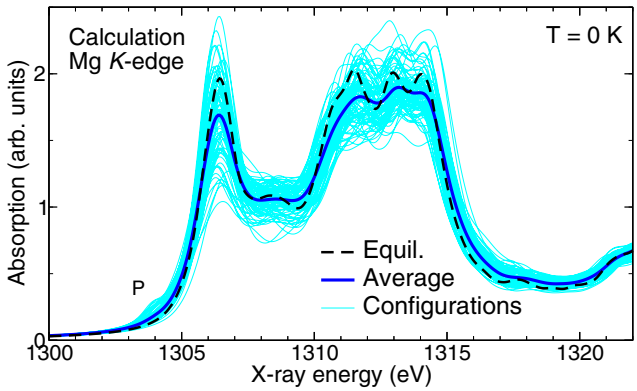

FIG. 5. (Color online) Impact of the zero-point motion on the theoretical Mg K-edge XANES spectrum of MgO. The dashed spectrum is obtained with the atoms fixed at their equilibrium positions in the 12-K experimental volume [63]. The solid spectrum is the average of the 30 configuration spectra (in light blue).

the volumes corresponding to 300 and 1273 K. The 1273-K spectrum is more contracted than the 300-K spectrum. The C and D features move down toward lower energy with increasing interatomic distance as observed experimentally. On the contrary, in opposite trend with experiment, peak A shifts toward higher energy. Therefore, thermal expansion does not fully explain the shifting trends, especially at lower energy, where vibrations are mandatory to reproduce the correct spectral-feature positions.

Former studies already proposed that the P peak originates from the vibration-induced violation of the dipole forbidden $1s \rightarrow 3s$ transitions [20–22]. To further analyze the P peak origin, Fig. 5 compares the theoretical XANES spectra obtained at 0 K, by including or not the zero-point motion. In addition, Fig. 5 displays all the core-level shifted individual configuration spectra in the background. The phonon influence on the XANES spectra is characterized by two main features. First, similarly to a convolution and in agreement with the theoretical framework of Fujikawa [26], the inclusion of the 0-K quantum fluctuations globally smoothes the XANES spectrum. Second, the zero-point motion induces a pre-edge peak that is totally absent in the equilibrium spectrum, i.e., when the atoms are fixed at their equilibrium positions. Hence, Fig. 5 highlights the quantum origin of the pre-edge. Moreover, the weak difference in the pre-edge intensities between 0 and 300 K calculations emphasizes the prominent role of quantum effects up to room temperature [Fig. 2(b)]. A better description of the P and A peaks intensities and variations could be achieved by the phonon renormalization of the electronic energies directly in the self-consistent calculation, as performed in Refs. [86–89].

The 0-K individual configuration spectra present a strong dispersion around the averaged spectrum (Fig. 5). This dispersion increases with temperature. Some of the individual configuration spectra exhibit a strong P peak while some others do not, whatever the temperature. Two individual configuration XANES spectra at $T = 1273$ K, one with a pre-edge and one without, have been selected and analyzed using local and partial DOS [Figs. 6(b) and 6(c)]. For comparison, Fig. 6(a) displays the case of the standard calculation with atoms fixed

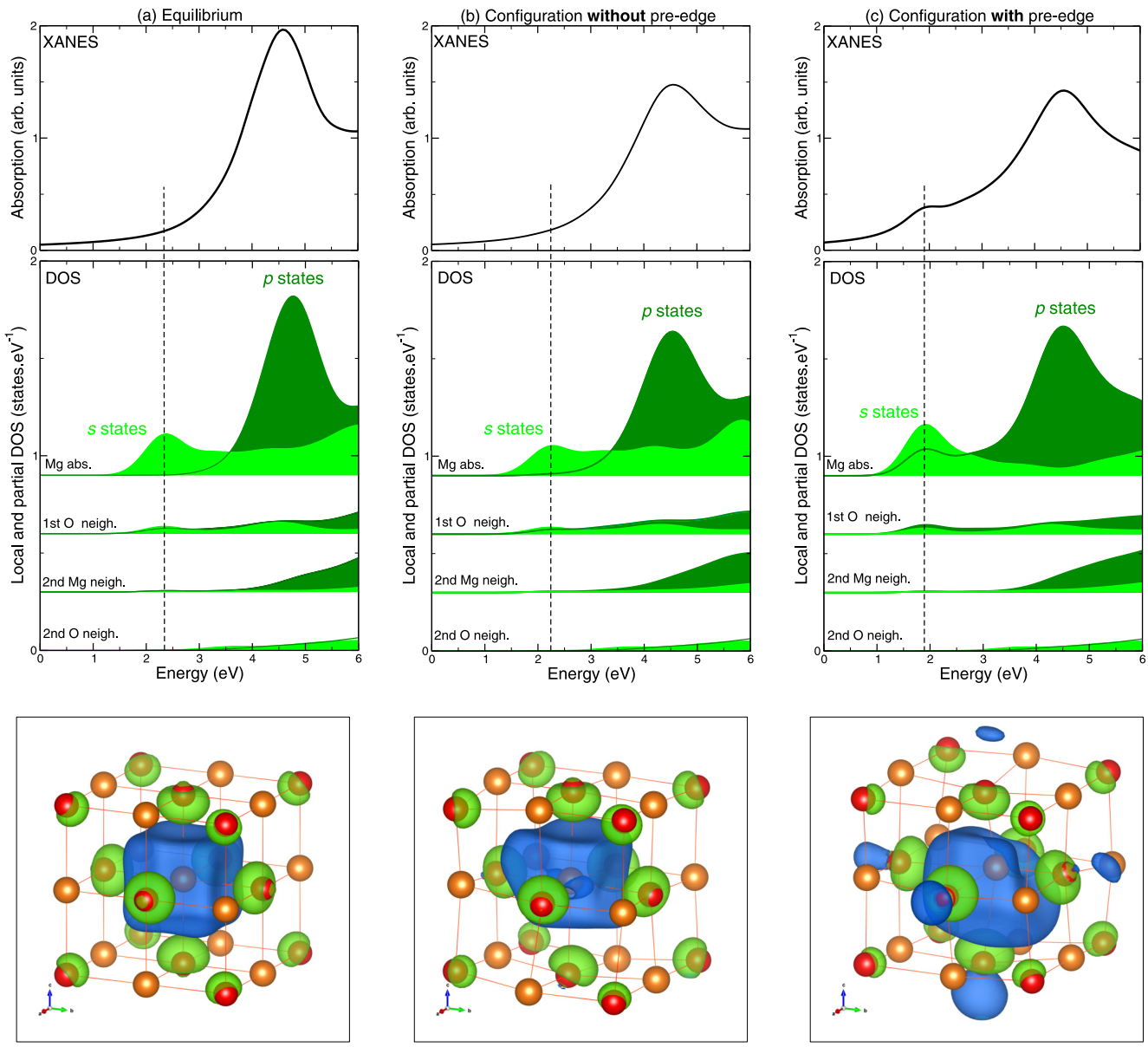

FIG. 6. (Color online) Pre-edge peak analysis. Three configurations at 1273 K are considered: the equilibrium structure (a), an individual configuration not leading to pre-edge peak (b), and an individual configuration that leads to pre-edge peak (c). Top panel: Mg K-edge theoretical XANES spectra. Middle panel: local and partial electronic density of states (see text for details). Bottom panel: isosurfaces of $\mathrm{sign}(\psi_{\mathrm{LUB}})|\psi_{\mathrm{LUB}}|^2$, where ψ_{LUB} is the electronic wave function of the lowest unoccupied band, whose energy is indicated by the vertical dashed line in top and middle panels (negative and positive signs are colored in green and blue, respectively). The Mg atoms are displayed in orange and O atoms in red. The pictures are centered on the absorbing Mg atom. The isosurface level is set to $6 \times 10^{-4}\, a_0^{-3}$, with a_0 the Bohr radius.

at their equilibrium positions at $T = 1273$ K. The partial and local DOS plotted in Fig. 6 are the s and p empty DOS projected on (i) the absorbing Mg, (ii) the first O neighbors, (iii) the next Mg neighbors, and (iv) the next O neighbors. Whatever the configuration, the core hole strongly modifies the s and p empty states of Mg, leading to two rather localized peaks, which coincide with P and A, respectively. P is only visible if sp hybridization of the Mg absorbing states occurs [Fig. 6(c)]. This sp mixing of the Mg absorbing states also induces a stronger p DOS of oxygen. The sp hybridization due to the dynamical distortion of the MgO_6 octahedron does not systematically occur [Fig. 6(b)]. The contribution of the lowest unoccupied band to the electronic charge density ($\pm|\psi_{\mathrm{LUB}}|^2$) gives a representation of the electronic state probed in the P peak and enlightens the effect of the MgO_6 octahedron distortion. In the equilibrium configuration [Fig. 6(a)], the isosurface shows a centrosymmetric cubic shape. The distortion of the lattice strongly impacts $\pm|\psi_{\mathrm{LUB}}|^2$ [Fig. 6(b)], however, it is not sufficient to create a pre-edge peak. The P peak emerges if the distortion of the MgO_6 octahedron induces a p-like character on the neighboring O atoms, as already observed in the DOS [Fig. 6(c)]. To conclude, the breakdown of the symmetry is mandatory to induce the sp hybridization and the forbidden $1s \rightarrow 3s$ transition, but is not sufficient.

V. CONCLUSION

A DFT-based approach enabling to successfully introduce quasiharmonic quantum thermal fluctuations of nuclei in NMR and XANES spectroscopies has been presented. This method, avoiding the explicit calculation of the electron-phonon coupling parameters, provides an efficient framework to analyze phonon effects occurring in both spectroscopies. The calculated spectral data obtained in MgO are in good agreement with experimental data sets, which support the reliability of our approach.

The combination of experiments and first-principles calculations have enabled to investigate the influence of the quantum vibrations in both spectroscopies. A similar behavior is revealed: the zero-point phonon renormalization of NMR and XANES spectra improves the experiment-calculation agreement and therefore could be used on a regular basis to reproduce experimental data even at low temperatures.

In NMR, the experiment-calculation agreement is improved with respect to previous theoretical studies. The temperature dependence of the chemical shifts results from both contributions of thermal expansion and nuclear dynamics, and reduces to a constant renormalization term at low temperature.

In the case of XANES, the temperature dependence of XANES features is reproduced over a large range of temperatures. The phonon-dependent x-ray absorption cross section is derived at the first order of the electronic Green's function expansion. It appears that keeping only the first term in the expansion of Eq. (A3) is a suitable approximation to calculate XANES spectra at finite temperature. Nevertheless, the implementation of the higher-order correction terms could improve the pre-edge intensity modeling. The presence of the pre-edge feature is a relevant signature of phonon effects. A thorough study of the mechanism from which the pre-edge emerges is conducted. The breakdown of the coordination symmetry is mandatory to induce the pre-edge and a p-like character arises on the neighboring O atoms if the pre-edge feature is discernible. The pre-edge energy variation in temperature is related to the band-gap temperature dependence, whereas the variation of the high-energy structures originates from the thermal expansion.

The results obtained for MgO can be extrapolated to other light-element oxides. Techniques closely related to XANES, such as nonresonant inelastic x-ray scattering and core-loss electron energy loss spectroscopy, may also be affected by vibrations and could highly benefit from this theoretical framework.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under Reference No. ANR-11-IDEX-0004-02, and more specifically within the framework of the Cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne Universités. Computer facilities were provided by GENCI-IDRIS (Project No. 2015100172). Experiments were performed on the LUCIA beam line at SOLEIL Synchrotron (Proposal No. 20141057). The authors acknowledge G. Radtke, É. Balan, D. Vantelon, J.-P. Itié, and Y. Joly for very fruitful discussions and L. Paulatto for his help with the SSCHA code.

APPENDIX: PHONON-RENORMALIZED X-RAY ABSORPTION CROSS SECTION

In this Appendix, we discuss two questions that are rarely addressed in the literature. To describe the first question recall that, in optical spectroscopy of molecules, the equilibrium nuclear positions of the initial and final states of the absorption process are different. This leads to vibronic effects that are often calculated by using the Franck-Condon principle. In x-ray absorption spectroscopy, the experimental spectrum is well reproduced although the final states are calculated for the same nuclear positions as the initial state. How can this be?

The second question has to do with the effect of temperature on x-ray absorption spectra. This effect is often calculated by averaging spectra calculated over a distribution of atomic positions corresponding to the temperature [33–36]. In principle, this procedure is not correct although it gives reasonable results in practice. How can this be?

In this Appendix, we answer these two questions by showing that the usual calculation methods amount to neglecting the nuclear kinetic energy in the absorption process and we show how it is possible to go beyond this approximation.

To describe the effect of nuclear vibrations on XANES spectra, we write the electric dipole absorption cross section in terms of the wave functions $|\Psi_n^j\rangle$ involving both the electronic and the nuclear variables:

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega\sum_{n,j}\left|\langle\Psi_n^j|\mathcal{T}|\Psi_0^0\rangle\right|^2\delta\left(E_n^j - E_0^0 - \hbar\omega\right)$$
$$= -4\pi\alpha_0\hbar\omega\langle\Psi_0^0|\mathcal{T}^\dagger\text{Im}G\left(E_0^0 + \hbar\omega\right)\mathcal{T}|\Psi_0^0\rangle, \quad \text{(A1)}$$

where we used [90]

$$\sum_n |\Psi_n^j\rangle\delta\left(E_n^j - E_0^0 - \hbar\omega\right)\langle\Psi_n^j| = -\frac{1}{\pi}\,\text{Im}\left[G\left(E_0^0 + \hbar\omega\right)\right].$$

Equation (A1) is equivalent to Eq. (20) for the transition operator $\mathcal{T} = \hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}} = \sum_i^{N_e}\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}_i$. The Green function G of the full electronic and nuclear Hamiltonian is the solution of the following equation:

$$[z - H_{\text{BO}} - T_N]G(z) = 1, \quad \text{(A2)}$$

with the complex energy $z = E + i\gamma$, where γ is an infinitesimal positive number or a finite number representing the broadening due to core-hole lifetime and experimental resolution. A straightforward expansion in Eq. (A2) gives

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)T_N G(z), \quad \text{(A3)}$$

where $G_0(z) = [z - H_{\text{BO}}]^{-1}$ is the Green function in the Born-Oppenheimer approximation. Equation (A3) can be expanded into

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)T_N G_0(z) + \dots. \quad \text{(A4)}$$

The resolution of x-ray absorption spectra is determined by the lifetime of the core hole (0.36 eV for the K edge of Mg [91]). It may be considered that the core-hole lifetime will smooth out effects that involve a much smaller energy. Since the nuclear kinetic energy, evaluated using the zero-point

energy values [92], is 0.02 eV, it seems reasonable to neglect the kinetic energy T_N and to keep only the first term of the expansion:

$$G(z) \approx G_0(z). \tag{A5}$$

The second term is expected to play a role in the presence of forbidden transitions, but this effect will not be considered in this paper. We reach the approximate absorption cross section

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\,\text{Im}\langle\Psi_0^0|\mathcal{T}^\dagger G_0\mathcal{T}|\Psi_0^0\rangle. \tag{A6}$$

In this approximation, the calculation of the phonon-renormalized XANES cross section requires only the Born-Oppenheimer Green function G_0, for which we now give the following convenient expression:

$$\langle\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'|G_0|\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}\rangle = \sum_{n,j}\frac{\langle\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'|\Psi_n^j\rangle\langle\Psi_n^j|\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}\rangle}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})}. \tag{A7}$$

The validity of this expression can be established by showing that it solves the equation for G_0:

$$[z - H_{\text{BO}}]\ \langle\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}\rangle = \delta(\bar{\mathbf{R}}'-\bar{\mathbf{R}})\,\delta(\bar{\mathbf{r}}'-\bar{\mathbf{r}}). \tag{A8}$$

Equation (A6) is now evaluated as follows:

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\int d\bar{\mathbf{r}}\,d\bar{\mathbf{r}}'d\bar{\mathbf{R}}\,d\bar{\mathbf{R}}'\,\text{Im}\langle\Psi_0^0|\mathcal{T}^\dagger|\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'\rangle \times\langle\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'|G_0|\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}\rangle\langle\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}|\mathcal{T}|\Psi_0^0\rangle. \tag{A9}$$

This expression can be simplified by noticing that, in the Born-Oppenheimer approximation, G_0 is diagonal in the nuclear variables. Indeed, by writing the initial and final states in the Born-Oppenheimer approximation [Eq. (2)], we obtain

$$\langle\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'|\,G_0\,|\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}\rangle = \sum_n\frac{\psi_n^*(\bar{\mathbf{r}}';\bar{\mathbf{R}}')\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\bar{\mathbf{R}})}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})} \times\sum_j\chi_n^{j*}(\bar{\mathbf{R}}')\chi_n^j(\bar{\mathbf{R}}). \tag{A10}$$

The completeness relation of Eq. (6) turns Eq. (A10) into

$$\langle\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}'|\,g_0\,|\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}\rangle = \delta(\bar{\mathbf{R}}-\bar{\mathbf{R}}')\sum_n\frac{\psi_n^*(\bar{\mathbf{r}}';\bar{\mathbf{R}})\psi_n(\bar{\mathbf{r}};\bar{\mathbf{R}})}{z-\varepsilon_n(\bar{\mathbf{R}})} = \delta(\bar{\mathbf{R}}-\bar{\mathbf{R}}')\ \langle\bar{\mathbf{r}}'|\,g_0(\bar{\mathbf{R}})\,|\bar{\mathbf{r}}\rangle\,, \tag{A11}$$

where $g_0(\bar{\mathbf{R}})$ is the electronic Green function for a system where the nuclei are fixed at position $\bar{\mathbf{R}}$. In other words, $g_0(\bar{\mathbf{R}})$ is the solution of

$$(z - H_{\text{BO}})\ \langle\bar{\mathbf{r}}'|\,g_0(\bar{\mathbf{R}})\,|\bar{\mathbf{r}}\rangle = \delta(\bar{\mathbf{r}}'-\bar{\mathbf{r}}), \tag{A12}$$

where H_{BO} is evaluated at the nuclear positions $\bar{\mathbf{R}}$. Introducing Eq. (A11) in Eq. (A6) the absorption cross section at the first order in G_0 is obtained:

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\int d\bar{\mathbf{r}}\,d\bar{\mathbf{r}}'d\bar{\mathbf{R}}\,\text{Im}\langle\Psi_0^0|\mathcal{T}^\dagger|\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}}\rangle \times\ \langle\bar{\mathbf{r}}'|\,g_0(\bar{\mathbf{R}})\,|\bar{\mathbf{r}}\rangle\ \langle\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}|\,\mathcal{T}|\Psi_0^0\rangle. \tag{A13}$$

The result of Eq. (A13) implies that the XANES calculation requires only the energy surface, nuclear configuration, of the initial state. Hence, Eq. (A13) justifies the use of the ground-state crystallographic structure in the initial (without core hole) and final (with core hole) states when calculating the XANES cross section. The total wave functions can be expressed in the BO approximation [Eq. (2)]

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\,\text{Im}\int d\bar{\mathbf{R}}\,\left|\chi_0^0(\bar{\mathbf{R}})\right|^2 \times\int d\bar{\mathbf{r}}\,d\bar{\mathbf{r}}'\psi_0(\bar{\mathbf{r}}',\bar{\mathbf{R}})\,\hat{\mathbf{e}}^*\cdot\bar{\mathbf{r}}'\,g_0(\bar{\mathbf{R}})\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,\psi_0(\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{R}}). \tag{A14}$$

Equation (A14) proves that the effect of thermal vibrations on XANES spectra can be obtained by averaging individual XANES spectra for nuclear positions $\bar{R}$ weighted by the distribution function $|\chi_0^0(\bar{\mathbf{R}})|^2$ computed from the ground vibrational mode in the ground state.

However, Eq. (A14) is expressed in a many-body framework, whereas K-edge XANES spectra are usually calculated in a single-electron framework. Since this reduction is a classical problem, we just give a sketch of the derivation. If we rewrite Eq. (A14) in terms of wave functions, we have to deal with matrix elements such as $\langle\psi_n|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\psi_0\rangle$, where $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_n\rangle$ are N_e-body wave functions. If we assume that these wave functions can be expressed as Slater determinants, the fact that $\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}$ is a single-body transition operator implies [93]

$$\langle\psi_n|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\bar{\mathbf{r}}\,|\psi_0\rangle = \int d\mathbf{r}\,\phi_{\beta'}^*(\mathbf{r})\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,\phi_\beta(\mathbf{r}), \tag{A15}$$

where $(\phi_\beta,\phi_{\beta'})$ is the only pair of one-electron orbitals that are different in $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_n\rangle$, where ϕ_β is occupied in $|\psi_0\rangle$ and $\phi_{\beta'}$ in $|\psi_n\rangle$. For a K edge, the resulting expression is

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = -4\pi\alpha_0\hbar\omega\,\text{Im}\int d\bar{\mathbf{R}}\,\left|\chi_0^0(\bar{\mathbf{R}})\right|^2 \times\int d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'\phi_{1s}(\mathbf{r}',\bar{\mathbf{R}})\,\hat{\mathbf{e}}^*\cdot\mathbf{r}'\,g(\mathbf{r}',\mathbf{r};\bar{\mathbf{R}}) \times\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,\phi_{1s}(\mathbf{r}',\bar{\mathbf{R}}), \tag{A16}$$

where $g(\mathbf{r}',\mathbf{r};\bar{\mathbf{R}}) = \sum_{\beta'}\phi_{\beta'}^*(\mathbf{r}';\bar{\mathbf{R}})\phi_{\beta'}(\mathbf{r};\bar{\mathbf{R}})/(z-e_{\beta'})$. A similar expression can be obtained from more sophisticated many-body perturbation theory.

Considering the cross section in a given nuclear configuration from Eq. (19) gives

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = \int d\bar{\mathbf{R}}\,\left|\chi_0^0(\bar{\mathbf{R}})\right|^2\sigma(\hbar\omega;\bar{\mathbf{R}}) \tag{A17}$$

and we demonstrate, restricting ourselves to the first order in the expansion of $G(z)$, that to account for the nuclear motion in the XANES cross section one must average the individual configuration spectra using a probability distribution, which is consistent with Eq. (18). We used a ground-state phonon wave function $\chi_0^0(\bar{\mathbf{R}})$ for notational convenience. The generalization to the distribution $\mathcal{P}(\bar{\mathbf{R}})$ of phonon states at finite temperature is straightforward and amounts to replacing $|\chi_0^0(\bar{\mathbf{R}})|^2$ by $\mathcal{P}(\bar{\mathbf{R}})$ in Eq. (A17).

[1] G. S. Henderson, F. M. F. de Groot, and B. J. A. Moulton, Rev. Mineral. Geochem. **78**, 75 (2014).
[2] K. Mackenzie and M. Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, 1st ed., Pergamon Materials Series, Vol. 6 (Elsevier, Amsterdam, 2002).
[3] A. Vjunov, J. L. Fulton, T. Huthwelker, S. Pin, D. Mei, G. K. Schenter, N. Govind, D. M. Camaioni, J. Z. Hu, and J. A. Lercher, J. Am. Chem. Soc. **136**, 8296 (2014).
[4] S. E. Ashbrook and S. Sneddon, J. Am. Chem. Soc. **136**, 15440 (2014).
[5] E. Salager, R. S. Stein, S. Steuernagel, A. Lesage, B. Elena, and L. Emsley, Chem. Phys. Lett. **469**, 336 (2009).
[6] C. J. Milne, T. J. Penfold, and M. Chergui, Coord. Chem. Rev. **277-278**, 44 (2014).
[7] A. Koide, T. Fujikawa, and N. Ichikuni, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **195**, 375 (2014).
[8] J. J. Rehr and A. L. Ankudinov, Coord. Chem. Rev. **249**, 131 (2005).
[9] T. Charpentier, Solid State Nucl. Magn. Reson. **40**, 1 (2011).
[10] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri, and C. J. Pickard, Chem. Rev. **112**, 5733 (2012).
[11] P. S. Fiske, J. F. Stebbins, and I. Farnan, Phys. Chem. Mineral **20**, 587 (1994).
[12] A. L. Webber, B. Elena, J. M. Griffin, J. R. Yates, T. N. Pham, F. Mauri, C. J. Pickard, A. M. Gil, R. Stein, A. Lesage, L. Emsley, and S. P. Brown, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 6970 (2010).
[13] M. Chan-Huot, S. Wimperis, C. Gervais, G. Bodenhausen, and L. Duma, ChemPhysChem. **16**, 204 (2015).
[14] M. Ostafin and B. Nogaj, Measurement **40**, 43 (2007).
[15] C. Bonhomme, C. Gervais, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, L. Bonhomme-Coury, F. Babonneau, G. Jacob, M. Ferrari, D. Canet, J. R. Yates, C. J. Pickard, S. A. Joyce, F. Mauri, and D. Massiot, Magn. Reson. Chem. **48**, S86 (2010).
[16] D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots, A. Senyshyn, D. A. Zherebtsov, F. Haarmann, and R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **636**, 936 (2010).
[17] L. A. O'Dell, R. W. Schurko, K. J. Harris, J. Autschbach, and C. I. Ratcliffe, J. Am. Chem. Soc. **133**, 527 (2011).
[18] S. Nozawa, T. Iwazumi, and H. Osawa, Phys. Rev. B **72**, 121101 (2005).
[19] O. Durmeyer, E. Beaurepaire, J.-P. Kappler, C. Brouder, and F. Baudelet, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 125504 (2010).
[20] D. Manuel, D. Cabaret, C. Brouder, P. Sainctavit, A. Bordage, and N. Trcera, Phys. Rev. B **85**, 224108 (2012).
[21] D. Cabaret and C. Brouder, J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012003 (2009).
[22] C. Brouder, D. Cabaret, A. Juhin, and P. Sainctavit, Phys. Rev. B **81**, 115125 (2010).
[23] C. Gervais, L. Bonhomme-Coury, F. Mauri, F. Babonneau, and C. Bonhomme, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 6953 (2009).
[24] N. Folliet, C. Roiland, S. Bégu, A. Aubert, T. Mineva, A. Goursot, K. Selvaraj, L. Duma, F. Tielens, F. Mauri, G. Laurent, C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, and T. Azaïs, J. Am. Chem. Soc. **133**, 16815 (2011).
[25] A. L. Ankudinov and J. J. Rehr, Phys. Scr. **T115**, 24 (2005).
[26] T. Fujikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2444 (1999).
[27] T. Fujikawa, H. Sakuma, K. Niki, and D. Sébilleau, J. Electron Spectros. Relat. Phenom. **198**, 57 (2015).
[28] J.-N. Dumez and C. J. Pickard, J. Chem. Phys. **130**, 104701 (2009).
[29] I. D. Gortari, G. Portella, X. Salvatella, V. S. Bajaj, P. C. A. van der Wel, J. R. Yates, M. D. Segall, C. J. Pickard, M. C. Payne, and M. Vendruscolo, J. Am. Chem. Soc. **132**, 5993 (2010).
[30] M. Robinson and P. D. Haynes, J. Chem. Phys. **133**, 084109 (2010).
[31] M. Dračínský and P. Hodgkinson, CrystEngComm **15**, 8705 (2013).
[32] A. Carof, M. Salanne, T. Charpentier, and B. Rotenberg, J. Phys. Chem. B **118**, 13252 (2014).
[33] T. A. Pascal, U. Boesenberg, R. Kostecki, T. J. Richardson, T.-C. Weng, D. Sokaras, D. Nordlund, E. McDermott, A. Moewes, J. Cabana, and D. Prendergast, J. Chem. Phys. **140**, 034107 (2014).
[34] T. A. Pascal, C. D. Pemmaraju, and D. Prendergast, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 7743 (2015).
[35] O. Peyrusse, High Energy Density Phys. **6**, 357 (2010).
[36] S. Mazevet, V. Recoules, J. Bouchet, F. Guyot, M. Harmand, A. Ravasio, and A. Benuzzi-Mounaix, Phys. Rev. B **89**, 100103(R) (2014).
[37] F. Dorchies, F. Festa, V. Recoules, O. Peyrusse, A. Benuzzi-Mounaix, E. Brambrink, A. Levy, A. Ravasio, M. Koenig, T. Hall, and S. Mazevet, Phys. Rev. B **92**, 085117 (2015).
[38] T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **98**, 066401 (2007).
[39] M. Dračínský and P. Hodgkinson, Chem. Eur. J. **20**, 2201 (2014).
[40] C. P. Schwartz, J. S. Uejio, R. J. Saykally, and D. Prendergast, J. Chem. Phys. **130**, 184109 (2009).
[41] S. Rossano, F. Mauri, C. J. Pickard, and I. Farnan, J. Phys. Chem. B **109**, 7245 (2005).
[42] B. Monserrat, R. J. Needs, and C. J. Pickard, J. Chem. Phys. **141**, 134113 (2014).
[43] J. Canche-Tello, M. C. Vargas, J. Hérnandez-Cobos, I. Ortega-Blake, A. Leclercq, P. L. Solari, C. Den Auwer, and J. Mustre de Leon, J. Phys. Chem. A **118**, 10967 (2014).
[44] R. O. Jones, Rev. Mod. Phys. **87**, 897 (2015).
[45] M. Born, K. Huang, and M. Lax, *Dynamical Theory of Crystal Lattices (The International Series of Monographs on Physics)* (Oxford University Press, Oxford, 1954).
[46] S. Baroni, P. Giannozzi, and E. Isaev, Rev. Mineral. Geochem. **71**, 39 (2010).
[47] B. Fultz, Prog. Mater. Sci. **55**, 247 (2010).
[48] C. Ronchi and M. Sheindlin, J. Appl. Phys. **90**, 3325 (2001).
[49] D. Fincham, W. C. Mackrodt, and P. J. Mitchell, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 393 (1994).
[50] J. L. Gavartin, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10873 (2001).
[51] A. R. Oganov, M. J. Gillan, and G. D. Price, J. Chem. Phys. **118**, 10174 (2003).
[52] A. Maradudin, E. Montroll, G. Weiss, and I. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (Academic, New York, 1971).
[53] C. Brouder, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 701 (1990).
[54] A. M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, and D. Vantelon, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **246**, 269 (2006).
[55] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi,

R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
[56] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[57] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).
[58] C. J. Pickard and F. Mauri, Phys. Rev. B **63**, 245101 (2001).
[59] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
[60] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **111**, 177002 (2013).
[61] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, Phys. Rev. B **89**, 064302 (2014).
[62] R. Hazen, Am. Mineral. **61**, 266 (1976).
[63] R. R. Reeber, K. Goessel, and K. Wang, Eur. J. Mineral. **7**, 1039 (1995).
[64] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
[65] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1096 (1995).
[66] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
[67] X. Gonze and C. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).
[68] J. R. Yates, C. J. Pickard, and F. Mauri, Phys. Rev. B **76**, 024401 (2007).
[69] P. Pyykkö, Mol. Phys. **106**, 1965 (2008).
[70] M. Taillefumier, D. Cabaret, A. M. Flank, and F. Mauri, Phys. Rev. B **66**, 195107 (2002).
[71] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, and F. Mauri, Phys. Rev. B **80**, 075102 (2009).
[72] T. Mizoguchi, I. Tanaka, S.-P. Gao, and C. J. Pickard, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 104204 (2009).
[73] P. Jiang, D. Prendergast, F. Borondics, S. Porsgaard, L. Giovanetti, E. Pach, J. Newberg, H. Bluhm, F. Besenbacher, and M. Salmeron, J. Chem. Phys. **138**, 024704 (2013).
[74] G. Lelong, G. Radtke, L. Cormier, H. Bricha, J.-P. Rueff, J. M. Ablett, D. Cabaret, F. Gélébart, and A. Shukla, Inorg. Chem. **53**, 10903 (2014).
[75] M. Profeta, M. Benoit, F. Mauri, and C. J. Pickard, J. Am. Chem. Soc. **126**, 12628 (2004).
[76] L. He, F. Liu, G. Hautier, M. J. T. Oliveira, M. A. L. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G.-M. Rignanese, and A. Zhou, Phys. Rev. B **89**, 064305 (2014).
[77] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
[78] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
[79] R. Laskowski, P. Blaha, and F. Tran, Phys. Rev. B **87**, 195130 (2013).
[80] R. M. Wentzcovitch, Z. Wu, and P. Carrier, Rev. Mineral. Geochem. **71**, 99 (2010).
[81] B. Monserrat, N. D. Drummond, and R. J. Needs, Phys. Rev. B **87**, 144302 (2013).
[82] M. L. Bortz, R. H. French, D. J. Jones, R. V. Kasowski, and F. S. Ohuchi, Phys. Scr. **41**, 537 (1990).
[83] R. French, R. V. Kasowski, F. Ohuchi, D. J. Jones, H. Song, and R. Coble, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3195 (1990).
[84] W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, D. R. Mueller, and D. L. Ederer, Phys. Rev. B **45**, 3882 (1992).
[85] C. R. Natoli, in *EXAFS Near-Edge Structure III* (Springer, Berlin, 1984). pp. 38–42.
[86] G. Antonius, S. Poncé, P. Boulanger, M. Côté, and X. Gonze, Phys. Rev. Lett. **112**, 215501 (2014).
[87] S. Poncé, G. Antonius, Y. Gillet, P. Boulanger, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, Phys. Rev. B **90**, 214304 (2014).
[88] A. Marini, S. Poncé, and X. Gonze, Phys. Rev. B **91**, 224310 (2015).
[89] S. Poncé, Y. Gillet, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. J. Verstraete, and X. Gonze, J. Chem. Phys. **143**, 102813 (2015).
[90] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, 2nd ed. (Springer, New York, 1982), p. 177.
[91] M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 329 (1979).
[92] K. K. Irikura, J. Phys. Chem. Ref. Data **36**, 389 (2007).
[93] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, CA, 1981).

First-principles study of phonon effects in x-ray absorption near-edge structure spectroscopy

R Nemausat,[1,2] Ch Brouder,[1] Ch Gervais,[2] D Cabaret[1]

[1] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, IMPMC, UMR CNRS 7590, 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

[2] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, LCMCP, UMR CNRS 7574, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris, France

E-mail: `ruidy.nemausat@impmc.upmc.fr`

Abstract. Usually first-principles x-ray absorption near-edge structure (XANES) calculations are performed in the Born-Oppenheimer approximation assuming a static lattice, whereas the nuclear motion undoubtedly impacts XANES spectra notably at the K pre-edge of light elements in oxides. Here, an efficient method based on density-functional theory to account for quantum thermal fluctuations of nuclei is developed and is successfully applied to the K edge of corundum for temperatures up to 930 K. The zero-point motion influence is estimated. Comparison is made with previous theoretical approaches also developed to account for vibrations in XANES.

1. Introduction

Standard x-ray absorption near-edge structure (XANES) calculations rest upon the Born-Oppenheimer (BO) approximation, considering nuclei fixed at their equilibrium positions defined by the set of nuclear coordinates $\overline{\mathbf{R}}_{\mathrm{eq}}$. Yet, significant temperature-induced effects are noticed, particularly at the Al K-edge of corundum (α-Al_2O_3): the pre-edge peak can only be explained by $1s \rightarrow 3s$ forbidden transitions induced by lattice vibrations [1, 2, 3]. In this paper, the influence of quantum thermal fluctuations of nuclei on XANES is modeled within the BO approximation and quasiharmonic approximation (QHA) using a density functional theory (DFT) framework. The dynamical matrix is determined to generate temperature-dependent sets of non-equilibrium nuclear configurations $\overline{\mathbf{R}}$ for which individual XANES spectra are calculated. Their average at a given temperature may be compared to the corresponding experimental spectrum. The method is applied at the Al K-edge in corundum, which has been measured for temperatures up to 930 K [2]. The calculated spectra are compared with two previous theoretical approaches developed to account for thermal motion, either by small absorbing-atom displacements (AAD)[2] or by moving the $1s$ initial wave function in the crude Born-Oppenheimer (CBO) approximation [3].

2. Method

In the single-electron and electric-dipole approximations, the K-edge XANES cross section with x-rays of energy $\hbar\omega$, polarized along the $\hat{\mathbf{e}}$ vector is given by [4]

$$\sigma(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_n \left|\langle\psi_n|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\psi_{1s}\rangle\right|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_{1s} - \hbar\omega), \tag{1}$$

where α is the fine structure constant, and $|\psi_n\rangle$ and $|\psi_{1s}\rangle$ the final and initial monoelectronic states of energy ε_n and ε_{1s}, respectively. In Eq. (1) the nuclei are fixed in a given configuration, $\overline{\mathbf{R}}$, which is a parameter of the calculation: $\sigma(\hbar\omega) = \sigma(\hbar\omega; \overline{\mathbf{R}})$.

An expression accounting for the total system of nuclei and electrons is

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = 4\pi^2\alpha\hbar\omega \sum_{n,j} \left|\langle\Psi_n^j|\,\hat{\mathbf{e}}\cdot\mathbf{r}\,|\Psi_{1s}^0\rangle\right|^2 \delta(E_n^j - E_{1s}^0 - \hbar\omega), \tag{2}$$

where the total Ψ_{1s}^0 initial and Ψ_n^j final states have energies E_{1s}^0 and E_n^j, respectively. Using the BO approximation and the first-order expansion of the Green's function of the total system as derived in Ref. [5], σ_{tot} can be written as

$$\sigma_{\text{tot}}(\hbar\omega) = \int d\overline{\mathbf{R}}\ \rho(\overline{\mathbf{R}})\ \sigma(\hbar\omega; \overline{\mathbf{R}}), \tag{3}$$

with $\rho(\overline{\mathbf{R}})$ the QHA weighting displacement distribution. In Eq. (3), σ_{tot} is the average of individual configuration cross sections $\sigma(\hbar\omega; \overline{\mathbf{R}})$ using a probability distribution that takes into account temperature and quantum nuclear motion (see Ref. [5] for details).

In this paper, temperature-dependent XANES cross sections [Eq.(3)] are calculated within DFT in the PBE approximation [6] using the QUANTUM ESPRESSO suite of codes [7]. The calculations are performed using ultrasoft pseudopotentials, with plane-wave energy cutoff of 60 Ry and 720 Ry for the wave-functions and charge density, respectively. Two Al pseudopotentials (one for the absorbing atom and one for the others) are constructed starting from a $3s3p3d$ valence configuration with a maximum cutoff radius of 2.10 Bohr. The O pseudopotential is the one of Ref. [5]. The experimental lattice parameters of corundum at 300, 650 and 930 K are used, while the 0 K calculation is carried out using the 100 K experimental parameters [8]. The dynamical matrices are obtained on a $3\times3\times3$ **k**-point grid. Fifty $2\times2\times2$ trigonal-supercell configurations of 80 atoms including one $1s$ core-hole are generated, upon which self-consistent charge densities are calculated at the Γ point, and XANES calculations are performed using the XSpectra package [9, 10] on a $4\times4\times4$ **k**-point grid with a broadening parameter of 0.4 eV. The 50 calculated XANES spectra are averaged by taking into account the core-level shift and the averaged spectra are shifted by 1565 eV so that the experimental and calculated main-edge peak energies match at 300 K.

3. Results and discussion

3.1. Comparison with experiments

The experimental and calculated temperature-dependent Al K-edge XANES spectra of corundum are presented in Fig. 1(a). As the temperature increases, the P pre-edge emerges and the A peak decreases, both peaks move down to lower energy. The B_1 and B_2 features are smoothed by temperature. The QHA calculation reproduces the experimental trends, as highlighted by the similarity of the difference of each spectrum with the room-temperature one shown in Fig. 1(b). From 300 to 930 K, the experimental and calculated A peak intensities decrease by 20 and 31%, respectively and the energy shift agreement between experiment and calculation is satisfactory. However, in the calculations, the P peak is less resolved and slightly underestimated. This discrepancy is expected to come from the fact that only the first order of the Green's function is considered in the calculation. An equivalent experiment-calculation matching is observed at the Mg K-edge in MgO [5].

It has been demonstrated that the P pre-edge emerges from forbidden $1s \rightarrow 3s$ electronic transitions induced by vibrations [1, 2]. The observation of the pre-edge in the 0 K calculation, where only residual zero-point motion subsists, emphasizes the importance of accounting for quantum vibrations in theoretical XANES.

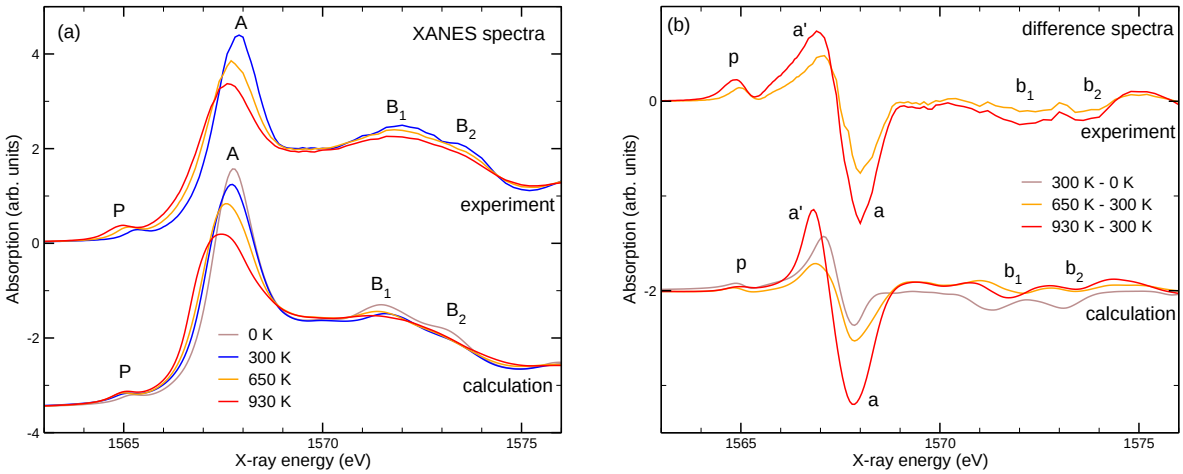

Figure 1. (a) Temperature-dependent experimental [2] and calculated Al K-edge XANES spectra of corundum. (b) Experimental and calculated difference spectra with the 300 K ones.

3.2. Comparison with previous theoretical approaches

Figure 2 compares the 300 K experimental XANES spectrum and four theoretical spectra, which are obtained using the $\overline{\mathbf{R}}_{\rm eq}$ equilibrium configuration, the QHA method (Sec. 2) and two previous theoretical works, here called absorbing-atom displacement (AAD) [2] and crude Born-Oppenheimer (CBO) [3]. The calculated spectra are here all performed with the norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials used in Ref. [2]. The AAD method only considers the absorbing-atom displacement in the equilibrium configuration. In this approximation, the XANES spectra calculated for each off-center absorbing-atom displacement $\mathbf{R}_a$ are averaged with a weighting core harmonic displacement distribution function $\varrho(\mathbf{R}_a)$ (see Ref. [2] for details). In the CBO approximation, the electronic wave function of the final state is supposed to not significantly vary for small atomic motions. Therefore, the final states are calculated for the $\overline{\mathbf{R}}_{\rm eq}$ configuration, and only the initial state is displaced. Then, with γ including both the core-hole lifetime and instrumental resolution, the CBO XANES cross section is expressed as [3]

$$\sigma_{\rm CBO}(\hbar\omega) = 4\pi\alpha \int d\mathbf{R}_a \; \varrho(\mathbf{R}_a) \sum_n \left| \int d\mathbf{r} \; \psi_n^*(\mathbf{r}) \; \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \; \psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \right|^2 \frac{(\varepsilon_n - \varepsilon_{1s})}{(\varepsilon_n - \varepsilon_{1s} - \hbar\omega)^2 + \gamma^2}. \quad (4)$$

All methods produce spectra in better agreement with the experiments than the equilibrium spectrum. Unlike the equilibrium calculation, each method induces a P pre-edge. The QHA and AAD spectra show a similar weak P peak. The displacement of either the absorbing atom or the whole nuclei configuration creates hybridizations between the Al s and p empty states, allowing to probe the absorbing Al $3s$ empty states through the electric-dipole approximation. The CBO approximation produces a strong P peak due to electric-dipole transitions towards absorbing Al s states from the $\psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ displaced $1s$ initial state, which includes $\ell = 1$ components [3]. As observed at the Ti K-edge in rutile (TiO_2) [3], the CBO method significantly overestimates the pre-edge intensity.

Peak A varies according to the method used. Since the CBO method calculates the final states at $\overline{\mathbf{R}}_{\rm eq}$, peak A almost matches the equilibrium one. Using AAD, peak A is slightly shifted to lower energy and this shift is even more pronounced using QHA. Such an energy shift results from the influence of the collective quantum dynamics on the band gap [5, 11].

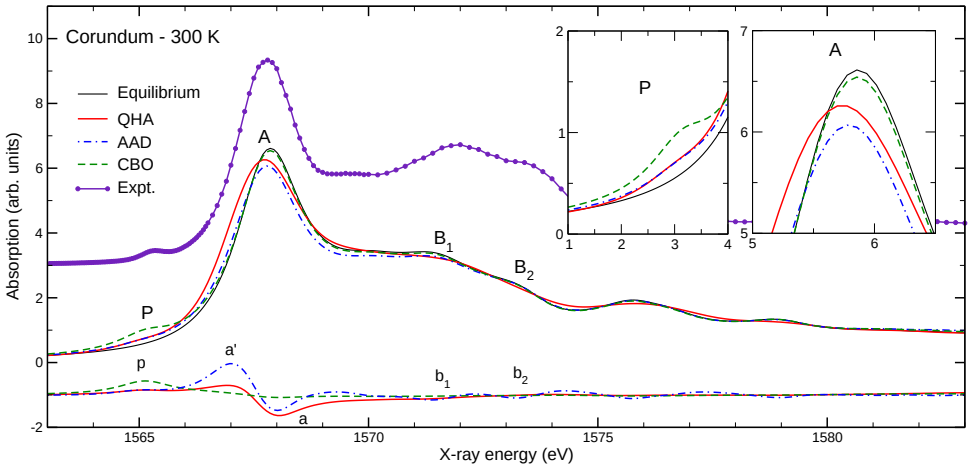

Figure 2. Calculated Al K-edge XANES spectra of corundum, at the 300 K volume, in the equilibrium case, using QHA method and previous approaches [2, 3]. The differences of theoretical spectra with respect to the equilibrium one are also displayed, as the well as the experimental 300 K XANES spectrum. The insets focus on the pre-edge and main peaks.

4. Conclusion

An efficient framework to account for temperature in XANES spectra is proposed. The good agreement between calculated and measured XANES spectra demonstrates that this approach successfully explains the temperature effects experimentally observed in XANES. Unlike standard equilibrium calculations, temperature-dependent theoretical spectra show the emergence of an additional P pre-edge peak, in good agreement with experiments. Our approach also reproduces other experimental trends, which are observed with increasing the temperature, such as the growth of the pre-edge peak, the intensity decrease of the main-edge peak and the shift towards lower energy of both peaks. The comparative analysis with former studies highlights the importance of accounting for the whole nuclear dynamics using a quantum treatment.

Acknowledgments

This work was supported by French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under reference ANR-11-IDEX-0004-02, within the Cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne Universités. Computer facilities were provided by GENCI-IDRIS (Project No. 2015-100172). The authors acknowledge Y. Joly for fruitful discussions.

References

[1] Cabaret D and Brouder C 2009 *J. Phys.: Conf. Ser.* **190** 012003
[2] Manuel D, Cabaret D, Brouder C, Sainctavit P, Bordage A and Trcera N 2012 *Phys. Rev. B* **85** 224108
[3] Brouder C, Cabaret D, Juhin A and Sainctavit P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 115125
[4] Brouder C 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 701–738
[5] Nemausat R, Cabaret D, Gervais C, Brouder C, Trcera N, Bordage A, Errea I and Mauri F 2015 *Phys. Rev. B* **92** 144310
[6] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–3868
[7] Giannozzi P, *et al.* 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
[8] Fiquet G, Richet P and Montagnac G 1999 *Phys. Chem. Miner.* **27** 103–111; Lucht M, Lerche M, Wille H C, Shvyd'ko Y V, Rüter H D, Gerdau E and Becker P 2003 *J. Appl. Crystallogr.* **36** 1075–1081
[9] Taillefumier M, Cabaret D, Flank A M and Mauri F 2002 *Phys. Rev. B* **66** 195107
[10] Gougoussis C, Calandra M, Seitsonen A P and Mauri F 2009 *Phys. Rev. B* **80** 075102
[11] O'Brien W L, Jia J, Dong Q Y, Callcott T A, Mueller D R and Ederer D L 1992 *Phys. Rev. B* **45** 3882–3885

Bibliographie

[1] K. Burke, "Perspective on density functional theory," J. Chem. Phys. **136**, 150901 (2012).

[2] A. D. Becke, "Perspective : Fifty years of density-functional theory in chemical physics," J. Chem. Phys. **140**, 18A301 (2014).

[3] R. O. Jones, "Density functional theory : Its origins, rise to prominence, and future," Rev. Mod. Phys. **87**, 897–923 (2015).

[4] M. Born, K. Huang, and M. Lax, *Am. J. Phys.* (Oxford University Press, Oxford, 1954).

[5] S. Baroni, P. Giannozzi, and E. Isaev, "Density-Functional Perturbation Theory for Quasi-Harmonic Calculations," Rev. Mineral. Geochem. **71**, 39–57 (2010).

[6] B. Fultz, "Vibrational thermodynamics of materials," Prog. Mater. Sci. **55**, 247–352 (2010).

[7] D. Koningsberger and R. Prins, *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES* (John Wiley and Sons, New York, 1988).

[8] M. Newville, "Fundamentals of XAFS," Rev. Mineral. Geochem. **78**, 33–74 (2014).

[9] K. Mackenzie and M. Smith, *Pergamon Mater. Ser.*, Pergamon Materials Series, Vol. 6 (Elsevier, 2002).

[10] G. S. Henderson, F. M. F. de Groot, and B. J. A. Moulton, "X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy," Rev. Mineral. Geochem. **78**, 75–138 (2014).

[11] J. F. Stebbins and X. Xue, "NMR Spectroscopy of Inorganic Earth Materials," Rev. Mineral. Geochem. **78**, 605–653 (2014).

[12] J.-D. Grunwaldt and A. Baiker, "In situ spectroscopic investigation of heterogeneous catalysts and reaction media at high pressure," Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3526 (2005).

[13] S. E. Ashbrook, D. M. Dawson, and V. R. Seymour, "Recent developments in solid-state NMR spectroscopy of crystalline microporous materials," Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 8223 (2014).

[14] G. E. Brown and G. A. Parks, "Synchrotron-based X ray absorption studies of cation environments in Earth materials," Rev. Geophys. **27**, 519 (1989).

[15] T. Bräuniger and M. Jansen, "Solid-state NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Inorganic Chemistry," Z. Anorg. Allg. Chem. **639**, 857–879 (2013).

[16] G. Calas, G. E. Brown, G. A. Waychunas, and J. Petiau, "X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals," Phys. Chem. Mineral. **15**, 19–29 (1987).

[17] J. F. Stebbins, "Dynamics and structure of silicate and oxide melts ; nuclear magnetic resonance studies," Rev. Mineral. Geochem. **32**, 191–246 (1995).

[18] D. R. Neuville, L. Hennet, P. Florian, and D. de Ligny, "In situ High-Temperature Experiments," Rev. Mineral. Geochem. **78**, 779–800 (2014).

[19] J. F. Stebbins, "Nuclear magnetic resonance at high temperature," Chem. Rev. **91**, 1353–1373 (1991).

[20] M. Fernández-García, "XANES analysis of catalytic systems under reaction conditions," Catal. Rev. **44**, 59–121 (2002).

[21] M. Hunger and W. Wang, "Characterization of Solid Catalysts in the Functioning State by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," in *Adv. Catal.*, Vol. 50 (2006) pp. 149–225.

[22] A. J. Foster and R. F. Lobo, "Identifying reaction intermediates and catalytic active sites through in situ characterization techniques," Chem. Soc. Rev. **39**, 4783 (2010).

[23] M. Deschamps, E. Gilbert, P. Azais, E. Raymundo-Piñero, M. R. Ammar, P. Simon, D. Massiot, and F. Béguin, "Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR," Nat. Mater. **12**, 351–358 (2013).

[24] A. Oguz Er, J. Chen, and P. M. Rentzepis, "Ultrafast time resolved x-ray diffraction, extended x-ray absorption fine structure and x-ray absorption near edge structure," J. Appl. Phys. **112**, 031101 (2012).

[25] C. J. Milne, T. J. Penfold, and M. Chergui, "Recent experimental and theoretical developments in time-resolved X-ray spectroscopies," Coord. Chem. Rev. **277-278**, 44–68 (2014).

[26] F. J. Garcia-Garcia, J. Gil-Rostra, F. Yubero, J. P. Espinós, A. R. Gonzalez-Elipe, and J. Chaboy, ""In Operando" X-ray Absorption Spectroscopy Analysis of Structural Changes During Electrochemical Cycling of WO_3 and $W_xSi_yO_z$ Amorphous Electrochromic Thin Film Cathodes," J. Phys. Chem. C **119**, 644–652 (2015).

[27] W. S. Drisdell, R. Poloni, T. M. McDonald, J. R. Long, B. Smit, J. B. Neaton, D. Prendergast, and J. B. Kortright, "Probing Adsorption Interactions in Metal–Organic Frameworks using X-ray Spectroscopy," J. Am. Chem. Soc. **135**, 18183–18190 (2013).

[28] P. U. P. A. Gilbert, M. Abrecht, and B. H. Frazer, "The Organic-Mineral Interface in Biominerals," Rev. Mineral. Geochem. **59**, 157–185 (2005).

[29] M. Geppi, G. Mollica, S. Borsacchi, and C. A. Veracini, "Solid-State NMR Studies of Pharmaceutical Systems," Appl. Spectrosc. Rev. **43**, 202–302 (2008).

[30] C. Bonhomme, C. Gervais, and D. Laurencin, "Recent NMR developments applied to organic-inorganic materials." Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **77**, 1–48 (2014).

[31] A. Juhin, C. Brouder, M.-A. Arrio, D. Cabaret, P. Sainctavit, E. Balan, A. Bordage, A. P. Seitsonen, G. Calas, S. G. Eeckhout, and P. Glatzel, "X-ray linear dichroism in cubic compounds : The case of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$," Phys. Rev. B **78**, 195103 (2008).

[32] Y. Prado, N. Daffé, A. Michel, T. Georgelin, N. Yaacoub, J.-M. Grenèche, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, M.-A. Arrio, C. Cartier-dit Moulin, P. Sainctavit, B. Fleury, V. Dupuis, L. Lisnard, and J. Fresnais, "Enhancing the magnetic anisotropy of maghemite nanoparticles via the surface coordination of molecular complexes," Nat. Commun. **6**, 10139 (2015).

[33] T. Yamamoto, "Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds : electric dipole or quadrupole ?" X-Ray Spectrom. **37**, 572–584 (2008).

[34] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui, and E. Gaudry, "First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of $3d$ transition metals : an electronic structure analysis of the pre-edge," Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5619–5633 (2010).

[35] C. Bonhomme, C. Gervais, N. Folliet, F. Pourpoint, C. Coelho Diogo, J. Lao, E. Jallot, J. Lacroix, J.-M. Nedelec, D. Iuga, J. V. Hanna, M. E. Smith, Y. Xiang, J. Du, and D. Laurencin, "87 Sr Solid-State NMR as a Structurally Sensitive Tool for the Investigation of Materials : Antiosteoporotic Pharmaceuticals and Bioactive Glasses," J. Am. Chem. Soc. **134**, 12611–12628 (2012).

[36] D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot, "Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses : A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation," Geochim. Cosmochim. Ac. **68**, 5071–5079 (2004).

[37] A. Jokic, J. N. Cutler, E. Ponomarenko, G. van der Kamp, and D. W. Anderson, "Organic carbon and sulphur compounds in wetland soils : insights on structure and transformation processes using K-edge XANES and NMR spectroscopy," Geochim. Cosmochim. Ac. **67**, 2585–2597 (2003).

[38] A. Vjunov, J. L. Fulton, T. Huthwelker, S. Pin, D. Mei, G. K. Schenter, N. Govind, D. M. Camaioni, J. Z. Hu, and J. A. Lercher, "Quantitatively Probing the Al Distribution in Zeolites," J. Am. Chem. Soc. **136**, 8296–8306 (2014).

[39] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids," Surf. Interface Anal. **1**, 2–11 (1979).

[40] F. W. Lytle, "The EXAFS family tree : a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure," J. Synchrotron Radiat. **6**, 123–134 (1999).

[41] C. Brouder, "Angular dependence of X-ray absorption spectra," J. Phys.: Condens. Matter **2**, 701–738 (1990).

[42] P. Forman, "Alfred Landé and the Anomalous Zeeman Effect, 1919-1921," Hist. Stud. Phys. Sci. **2**, 153–261 (1970).

[43] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids : Selective Averaging*, Advances in Magnetic Resonance (Academic Press, New York, 1976) pp. 1–190.

[44] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed," Nature **182**, 1659–1659 (1958).

[45] P. Pyykkö, "Year-2008 nuclear quadrupole moments," Mol. Phys. **106**, 1965–1974 (2008).

[46] E. L. Hahn, "Spin Echoes," Phys. Rev. **80**, 580–594 (1950).

[47] C. Bonhomme, C. Coelho, N. Baccile, C. Gervais, T. Azaïs, and F. Babonneau, "Advanced Solid State NMR Techniques for the Characterization of Sol–Gel-Derived Materials," Acc. Chem. Res. **40**, 738–746 (2007).

[48] S. E. Ashbrook and S. Sneddon, "New Methods and Applications in Solid-State NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei," J. Am. Chem. Soc. **136**, 15440–15456 (2014).

[49] E. Salager, R. S. Stein, S. Steuernagel, A. Lesage, B. Elena, and L. Emsley, "Enhanced sensitivity in high-resolution ^{1}H solid-state NMR spectroscopy with DUMBO dipolar decoupling under ultra-fast MAS," Chem. Phys. Lett. **469**, 336–341 (2009).

[50] A. Koide, T. Fujikawa, and N. Ichikuni, "Recent progress in EXAFS/NEXAFS spectroscopy," J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **195**, 375–381 (2014).

[51] S. Jahn and P. M. Kowalski, "Theoretical Approaches to Structure and Spectroscopy of Earth Materials," Rev. Mineral. Geochem. **78**, 691–743 (2014).

[52] J. J. Rehr and A. L. Ankudinov, "Progress in the theory and interpretation of XANES," Coord. Chem. Rev. **249**, 131–140 (2005).

[53] T. Charpentier, "The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters : A new dimension added to NMR study of solids," Solid State Nucl. Magn. Reson. **40**, 1–20 (2011).

[54] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri, and C. J. Pickard, "First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method : A Chemist's Point of View," Chem. Rev. **112**, 5733–5779 (2012).

[55] W. L. Schaich, "Comment on the Theory of Extended X-Ray-Absorption Fine Structure," Phys. Rev. B **8**, 4028–4032 (1973).

[56] P. A. Lee and J. B. Pendry, "Theory of the extended x-ray absorption fine structure," Phys. Rev. B **11**, 2795–2811 (1975).

[57] J. J. Rehr and R. C. Albers, "Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure," Rev. Mod. Phys. **72**, 621–654 (2000).

[58] J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, and F. Vila, "Ab initio theory and calculations of X-ray spectra," Comptes Rendus Phys. **10**, 548–559 (2009).

[59] T. A. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli, and M. Benfatto, "General multiple-scattering scheme for the computation and interpretation of x-ray-absorption fine structure in atomic clusters with applications to SF_6, $GeCl_4$, and Br_2 molecules," Phys. Rev. B **46**, 5997 (1992).

[60] D. Cabaret, P. Sainctavit, P. Ildefonse, and A. M. Flank, "Full multiple-scattering calculations on silicates and oxides at the Al K edge," J. Phys. : Condens. Matter **8**, 3691–3704 (1996).

[61] D. Cabaret, E. Gaudry, M. Taillefumier, P. Sainctavit, and F. Mauri, "XANES Calculation with an Efficient Non MuffinTin Method Application to the Angular Dependence of the AI KEdge in Corundum," Phys. Scr. **T115**, 131–133 (2005).

[62] Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, and C. R. Natoli, "Electron Population Analysis by Full-Potential X-Ray Absorption Simulations," Phys. Rev. Lett. **82**, 2398–2401 (1999).

[63] Y. Joly, "X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation," Phys. Rev. B **63**, 125120 (2001).

[64] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," Comput. Phys. Commun. **59**, 399–415 (1990).

[65] N. F. Ramsey, "The Internal Diamagnetic Field Correction in Measurements of the Proton Magnetic Moment," Phys. Rev. **77**, 567–567 (1950).

[66] N. F. Ramsey, "Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules," Phys. Rev. **78**, 699–703 (1950).

[67] N. F. Ramsey, "Electron Coupled Interactions between Nuclear Spins in Molecules," Phys. Rev. **91**, 303–307 (1953).

[68] J. C. Facelli and D. M. Grant, "Determination of molecular symmetry in crystalline naphthalene using solid-state NMR," Nature **365**, 325–327 (1993).

[69] A. C. de Dios and E. Oldfield, "Methods for computing nuclear magnetic resonance chemical shielding in large systems. Multiple cluster and charge field approaches," Chem. Phys. Lett. **205**, 108–116 (1993).

[70] A. C. de Dios, "Ab initio calculations of the NMR chemical shift," Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **29**, 229–278 (1996).

[71] R. Salzmann, C. J. Ziegler, N. Godbout, M. T. McMahon, K. S. Suslick, and E. Oldfield, "Carbonyl Complexes of Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II) 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinates : A Comparative Investigation by X-ray Crystallography, Solid-State NMR Spectroscopy, and Density Functional Theory," J. Am. Chem. Soc. **120**, 11323–11334 (1998).

[72] T. Helgaker, M. Jaszuński, and K. Ruud, "Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants," Chem. Rev. **99**, 293–352 (1999).

[73] L. B. Casabianca and A. C. de Dios, "Ab initio calculations of NMR chemical shifts," J. Chem. Phys. **128**, 052201 (2008).

[74] T. Helgaker, S. Coriani, P. Jørgensen, K. Kristensen, J. Olsen, and K. Ruud, "Recent Advances in Wave Function-Based Methods of Molecular-Property Calculations," Chem. Rev. **112**, 543–631 (2012).

[75] D. Solis, M. B. Ferraro, and J. C. Facelli, "Modeling NMR chemical shifts : surface charge representation of the electrostatic embedding potential modeling of crystalline intermolecular effects in ^{19}F solid state NMR chemical shifts," J. Mol. Struct. **602-603**, 159–164 (2002).

[76] N. Di Fiori, A. M. Orendt, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, and J. C. Facelli, "Modeling solid-state effects on NMR chemical shifts using electrostatic models," Magn. Reson. Chem. **42**, S41–S47 (2004).

[77] J. Weber and J. Schmedt auf der Günne, "Calculation of NMR parameters in ionic solids by an improved self-consistent embedded cluster method," Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 583–603 (2010).

[78] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," Phys. Rev. B **50**, 17953–17979 (1994).

[79] C. J. Pickard and F. Mauri, "All-electron magnetic response with pseudopotentials : NMR chemical shifts," Phys. Rev. B **63**, 245101 (2001).

[80] M. Taillefumier, D. Cabaret, A. M. Flank, and F. Mauri, "X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials : Application to the K edge in diamond and α-quartz," Phys. Rev. B **66**, 195107 (2002).

[81] C. Gougoussis, M. Calandra, A. P. Seitsonen, and F. Mauri, "First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials : From α-quartz to high-T_c compounds," Phys. Rev. B **80**, 075102 (2009).

[82] O. Bunău and M. Calandra, "Projector augmented wave calculation of x-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges," Phys. Rev. B **87**, 205105 (2013).

[83] O. Bunău and Y. Joly, "Time-dependent density functional theory applied to x-ray absorption spectroscopy," Phys. Rev. B **85**, 155121 (2012).

[84] N. A. Besley, M. J. G. Peach, and D. J. Tozer, "Time-dependent density functional theory calculations of near-edge X-ray absorption fine structure with short-range corrected functionals," Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 10350 (2009).

[85] N. A. Besley and F. A. Asmuruf, "Time-dependent density functional theory calculations of the spectroscopy of core electrons," Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 12024 (2010).

[86] J. Vinson, J. J. Rehr, J. J. Kas, and E. L. Shirley, "Bethe-Salpeter equation calculations of core excitation spectra," Phys. Rev. B **83**, 115106 (2011).

[87] K. Gilmore, J. Vinson, E. L. Shirley, D. Prendergast, C. D. Pemmaraju, J. J. Kas, F. D. Vila, and J. J. Rehr, "Efficient implementation of core-excitation Bethe–Salpeter equation calculations," Comput. Phys. Commun. **197**, 109–117 (2015).

[88] E. L. Shirley, "Ab Initio Inclusion of Electron-Hole Attraction : Application to X-Ray Absorption and Resonant Inelastic X-Ray Scattering," Phys. Rev. Lett. **80**, 794 (1998).

[89] F. Mauri, B. G. Pfrommer, and S. G. Louie, "Ab Initio Theory of NMR Chemical Shifts in Solids and Liquids," Phys. Rev. Lett. **77**, 5300–5303 (1996).

[90] F. Mauri, B. G. Pfrommer, and S. G. Louie, "*Ab initio* NMR Chemical Shift of Diamond, Chemical-Vapor-Deposited Diamond, and Amorphous Carbon," Phys. Rev. Lett. **79**, 2340–2343 (1997).

[91] Y.-G. Yoon, B. G. Pfrommer, F. Mauri, and S. G. Louie, "NMR Chemical Shifts in Hard Carbon Nitride Compounds," Phys. Rev. Lett. **80**, 3388–3391 (1998).

[92] T. Gregor, F. Mauri, and R. Car, "A comparison of methods for the calculation of NMR chemical shifts," J. Chem. Phys. **111**, 1815 (1999).

[93] J. R. Yates, C. J. Pickard, and F. Mauri, "Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials," Phys. Rev. B **76**, 024401 (2007).

[94] J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, and F. Mauri, "Relativistic nuclear magnetic resonance chemical shifts of heavy nuclei with pseudopotentials and the zeroth-order regular approximation," J. Chem. Phys. **118**, 5746 (2003).

[95] T. F. G. Green and J. R. Yates, "Relativistic nuclear magnetic resonance J-coupling with ultrasoft pseudopotentials and the zeroth-order regular approximation," J. Chem. Phys. **140**, 234106 (2014).

[96] C. J. Pickard and F. Mauri, "First-Principles Theory of the EPR g Tensor in Solids : Defects in Quartz," Phys. Rev. Lett. **88**, 086403 (2002).

[97] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method," Phys. Rev. B **57**, 14690–14697 (1998).

[98] M. Profeta, F. Mauri, and C. J. Pickard, "Accurate first principles prediction of ^{17}O NMR parameters in SiO_2 : assignment of the zeolite ferrierite spectrum," J. Am. Chem. Soc. **125**, 541–548 (2003).

[99] S. A. Joyce, J. R. Yates, C. J. Pickard, and F. Mauri, "A first principles theory of nuclear magnetic resonance J-coupling in solid-state systems," J. Chem. Phys. **127**, 204107 (2007).

[100] L. Truflandier, M. Paris, and F. Boucher, "Density functional theory investigation of $3d$ transition metal NMR shielding tensors in diamagnetic systems using the gauge-including projector augmented-wave method," Phys. Rev. B **76**, 035102 (2007).

[101] M. D'Avezac, N. Marzari, and F. Mauri, "Spin and orbital magnetic response in metals : Susceptibility and NMR shifts," Phys. Rev. B **76**, 165122 (2007).

[102] D. Norman, "X-ray absorption spectroscopy (EXAFS and XANES) at surfaces," J. Phys. C Solid State Phys. **19**, 3273–3311 (1986).

[103] I. Minkov, F. Gel'mukhano, H. Ågren, R. Friedlein, C. Suess, and W. R. Salaneck, "Core Excitations of Biphenyl," J. Phys. Chem. A **109**, 1330–1336 (2005).

[104] G. Fronzoni, O. Baseggio, M. Stener, W. Hua, G. Tian, Y. Luo, B. Apicella, M. Alfé, M. de Simone, A. Kivimäki, and M. Coreno, "Vibrationally resolved high-resolution NEXAFS and XPS spectra of phenanthrene and coronene." J. Chem. Phys. **141**, 044313 (2014).

[105] J. Franck and E. G. Dymond, "Elementary processes of photochemical reactions," Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1926).

[106] E. U. Condon, "Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules," Phys. Rev. **32**, 858–872 (1928).

[107] G. Herzberg and E. Teller, "Schwingungsstruktur der elektronenübergange bei mehratomigen moleklen," Zeitschrift für Phys. Chemie B **21**, 410 (1933).

[108] D. Cabaret and C. Brouder, "Origin of the pre-edge structure at the Al K-edge : The role of atomic vibrations," J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012003 (2009).

[109] D. Manuel, D. Cabaret, C. Brouder, P. Sainctavit, A. Bordage, and N. Trcera, "Experimental evidence of thermal fluctuations on the x-ray absorption near-edge structure at the aluminum K edge," Phys. Rev. B **85**, 224108 (2012).

[110] E. A. Stern, P. Livins, and Z. Zhang, "Thermal vibration and melting from a local perspective," Phys. Rev. B **43**, 8850–8860 (1991).

[111] S. Nozawa, T. Iwazumi, and H. Osawa, "Direct observation of the quantum fluctuation controlled by ultraviolet irradiation in $SrTiO_3$," Phys. Rev. B **72**, 121101 (2005).

[112] O. Durmeyer, E. Beaurepaire, J.-P. Kappler, C. Brouder, and F. Baudelet, "Temperature dependence of the pre-edge structure in the Ti K-edge x-ray absorption spectrum of rutile," J. Phys.: Condens. Matter **22**, 125504 (2010).

[113] P. S. Fiske, J. F. Stebbins, and I. Farnan, "Bonding and dynamical phenomena in MgO : A high temperature ^{17}O and ^{25}Mg NMR study," Phys. Chem. Mineral. **20**, 587–593 (1994).

[114] A. L. Webber, B. Elena, J. M. Griffin, J. R. Yates, T. N. Pham, F. Mauri, C. J. Pickard, A. M. Gil, R. Stein, A. Lesage, L. Emsley, and S. P. Brown, "Complete ^{1}H resonance assignment of β-maltose from ^{1}H–^{1}H DQ-SQ CRAMPS and ^{1}H (DQ-DUMBO)–^{13}C SQ refocused INEPT 2D solid-state NMR spectra and first principles GIPAW calculations," Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 6970 (2010).

[115] M. Ostafin and B. Nogaj, "^{14}N-NQR based device for detection of explosives in landmines," Measurement **40**, 43–54 (2007).

[116] C. Bonhomme, C. Gervais, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, L. Bonhomme-Coury, F. Babonneau, G. Jacob, M. Ferrari, D. Canet, J. R. Yates, C. J. Pickard, S. A. Joyce, F. Mauri, and D. Massiot, "New perspectives in the PAW/GIPAW approach : J_{P-O-Si} coupling constants, antisymmetric parts of shift tensors and NQR predictions," Magn. Reson. Chem. **48**, S86–S102 (2010).

[117] D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots, A. Senyshyn, D. A. Zherebtsov, F. Haarmann, and R. Niewa, "Synthesis, Crystal Structure and Lithium Motion of Li_8SeN_2 and Li_8TeN_2," Z. Anorg. Allg. Chem. **636**, 936–946 (2010).

[118] L. A. O'Dell, R. W. Schurko, K. J. Harris, J. Autschbach, and C. I. Ratcliffe, "Interaction Tensors and Local Dynamics in Common Structural Motifs of Nitrogen : A Solid-State ^{14}N NMR and DFT Study," J. Am. Chem. Soc. **133**, 527–546 (2011).

[119] K. Kanehashi and J. F. Stebbins, "In situ high temperature ^{27}Al NMR study of structure and dynamics in a calcium aluminosilicate glass and melt," J. Non. Cryst. Solids **353**, 4001–4010 (2007).

[120] M. Chan-Huot, S. Wimperis, C. Gervais, G. Bodenhausen, and L. Duma, "Deuterium MAS NMR Studies of Dynamics on Multiple Timescales : Histidine and Oxalic Acid," ChemPhysChem **16**, 204–215 (2015).

[121] C. Gervais, L. Bonhomme-Coury, F. Mauri, F. Babonneau, and C. Bonhomme, "GIPAW (gauge including projected augmented wave) and local dynamics in ^{13}C and ^{29}Si solid state NMR : the study case of silsesquioxanes $(RSiO_{1.5})_8$," Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 6953–6961 (2009).

[122] N. Folliet, C. Roiland, S. Bégu, A. Aubert, T. Mineva, A. Goursot, K. Selvaraj, L. Duma, F. Tielens, F. Mauri, G. Laurent, C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, and T. Azaïs, "Investigation of the Interface in Silica-Encapsulated Liposomes by Combining Solid State NMR and First Principles Calculations," J. Am. Chem. Soc. **133**, 16815–16827 (2011).

[123] A. L. Ankudinov and J. J. Rehr, "Nonspherical Potential, Vibronic and Local Field Effects in X-Ray Absorption," Phys. Scr. **T115**, 24 (2005).

[124] C. Brouder, D. Cabaret, A. Juhin, and P. Sainctavit, "Effect of atomic vibrations on the x-ray absorption spectra at the K edge of Al in α-Al_2O_3 and of Ti in TiO_2 rutile," Phys. Rev. B **81**, 115125 (2010).

[125] T. Fujikawa, "XAFS Theory at Zero and Finite Temperature," J. Phys. Soc. Japan **68**, 2444–2456 (1999).

[126] T. Fujikawa and H. Arai, "Many-body theory of core-level photoemission by Keldysh Green's functions," J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **123**, 19–46 (2002).

[127] T. Fujikawa, H. Sakuma, K. Niki, and D. Sébilleau, "Phonon effects on X-ray absorption and X-ray photoemission spectra," J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **198**, 57–67 (2015).

[128] P. Santini, S. Carretta, E. Liviotti, G. Amoretti, P. Carretta, M. Filibian, A. Lascialfari, and E. Micotti, "NMR as a Probe of the Relaxation of the Magnetization in Magnetic Molecules," Phys. Rev. Lett. **94**, 077203 (2005).

[129] M. Belesi, E. Micotti, M. Mariani, F. Borsa, A. Lascialfari, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, E. J. L. McInnes, I. S. Tidmarsh, and J. R. Hawkett, "Unconventional Nonequilibrium Dynamics in NI_{10} Magnetic Molecules : Evidence from NMR," Phys. Rev. Lett. **102**, 177201 (2009).

[130] J.-N. Dumez and C. J. Pickard, "Calculation of NMR chemical shifts in organic solids : Accounting for motional effects," J. Chem. Phys. **130**, 104701 (2009).

[131] I. D. Gortari, G. Portella, X. Salvatella, V. S. Bajaj, P. C. A. van der Wel, J. R. Yates, M. D. Segall, C. J. Pickard, M. C. Payne, and M. Vendruscolo, "Time Averaging of NMR Chemical Shifts in the MLF Peptide in the Solid State," J. Am. Chem. Soc. **132**, 5993–6000 (2010).

[132] M. Robinson and P. D. Haynes, "Dynamical effects in ab initio NMR calculations : Classical force fields fitted to quantum forces," J. Chem. Phys. **133**, 084109 (2010).

[133] M. Dračínský and P. Hodgkinson, "A molecular dynamics study of the effects of fast molecular motions on solid-state NMR parameters," CrystEngComm **15**, 8705 (2013).

[134] J. Schmidt and D. Sebastiani, "Anomalous temperature dependence of nuclear quadrupole interactions in strongly hydrogen-bonded systems from first principles," J. Chem. Phys. **123**, 074501 (2005).

[135] N. N. Jarenwattananon and L.-S. Bouchard, "Motional Averaging of Nuclear Resonance in a Field Gradient," Phys. Rev. Lett. **114**, 197601 (2015).

[136] A. Carof, M. Salanne, T. Charpentier, and B. Rotenberg, "Accurate Quadrupolar NMR Relaxation Rates of Aqueous Cations from Classical Molecular Dynamics," J. Phys. Chem. B **118**, 13252–13257 (2014).

[137] A. Carof, M. Salanne, T. Charpentier, and B. Rotenberg, "On the microscopic fluctuations driving the NMR relaxation of quadrupolar ions in water," J. Chem. Phys. **143**, 194504 (2015).

[138] T. A. Pascal, U. Boesenberg, R. Kostecki, T. J. Richardson, T.-C. Weng, D. Sokaras, D. Nordlund, E. McDermott, A. Moewes, J. Cabana, and D. Prendergast, "Finite temperature effects on the X-ray absorption spectra of lithium compounds : First-principles interpretation of X-ray Raman measurements," J. Chem. Phys. **140**, 034107 (2014).

[139] T. A. Pascal, C. D. Pemmaraju, and D. Prendergast, "X-ray spectroscopy as a probe for lithium polysulfide radicals," Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 7743–7753 (2015).

[140] O. Peyrusse, "Real-space finite-difference calculations of XANES spectra along the aluminum Hugoniot from molecular dynamics simulations," High Energy Density Phys. **6**, 357–364 (2010).

[141] B. I. Cho, K. Engelhorn, A. A. Correa, T. Ogitsu, C. P. Weber, H. J. Lee, J. Feng, P. A. Ni, Y. Ping, A. J. Nelson, D. Prendergast, R. W. Lee, R. W. Falcone, and P. A. Heimann, "Electronic Structure of Warm Dense Copper Studied by Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy," Phys. Rev. Lett. **106**, 167601 (2011).

[142] A. Benuzzi-Mounaix, F. Dorchies, V. Recoules, F. Festa, O. Peyrusse, A. Levy, A. Ravasio, T. Hall, M. Koenig, N. Amadou, E. Brambrink, and S. Mazevet, "Electronic structure investigation of highly compressed aluminum with K edge absorption spectroscopy," Phys. Rev. Lett. **107**, 1–5 (2011).

[143] S. Mazevet, V. Recoules, J. Bouchet, F. Guyot, M. Harmand, A. Ravasio, and A. Benuzzi-Mounaix, "Ab initio calculation of x-ray absorption of iron up to 3 Mbar and 8000 K," Phys. Rev. B **89**, 100103(R) (2014).

[144] M. Harmand, A. Ravasio, S. Mazevet, J. Bouchet, A. Denoeud, F. Dorchies, Y. Feng, C. Fourment, E. Galtier, J. Gaudin, F. Guyot, R. Kodama, M. Koenig, H. J. Lee, K. Miyanishi, G. Morard, R. Musella, B. Nagler, M. Nakatsutsumi, N. Ozaki, V. Recoules, S. Toleikis, T. Vinci, U. Zastrau, D. Zhu, and A. Benuzzi-Mounaix, "X-ray absorption spectroscopy of iron at multimegabar pressures in laser shock experiments," Phys. Rev. B **92**, 024108 (2015).

[145] F. Dorchies, F. Festa, V. Recoules, O. Peyrusse, A. Benuzzi-Mounaix, E. Brambrink, A. Levy, A. Ravasio, M. Koenig, T. Hall, and S. Mazevet, "X-ray absorption edge as a diagnostic of the electronic temperature in warm dense aluminum," Phys. Rev. B **92**, 085117 (2015).

[146] F. Dorchies, V. Recoules, J. Bouchet, C. Fourment, P. M. Leguay, B. I. Cho, K. Engelhorn, M. Nakatsutsumi, C. Ozkan, T. Tschentscher, M. Harmand, S. Toleikis, M. Störmer, E. Galtier, H. J. Lee, B. Nagler, P. A. Heimann, and J. Gaudin, "Time evolution of electron structure in femtosecond heated warm dense molybdenum," Phys. Rev. B **92**, 144201 (2015).

[147] T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, and M. Parrinello, "Efficient and Accurate Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer Molecular Dynamics," Phys. Rev. Lett. **98**, 066401 (2007).

[148] M. Dračínský and P. Hodgkinson, "Effects of quantum nuclear delocalisation on NMR parameters from path integral molecular dynamics." Chem. Eur. J. **20**, 2201–2207 (2014).

[149] C. P. Schwartz, J. S. Uejio, R. J. Saykally, and D. Prendergast, "On the importance of nuclear quantum motions in near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy of molecules." J. Chem. Phys. **130**, 184109 (2009).

[150] S. Fatehi, C. P. Schwartz, R. J. Saykally, and D. Prendergast, "Nuclear quantum effects in the structure and lineshapes of the N_2 near-edge x-ray absorption fine structure spectrum," J. Chem. Phys. **132**, 094302 (2010).

[151] S. Rossano, F. Mauri, C. J. Pickard, and I. Farnan, "First-principles calculation of ^{17}O and ^{25}Mg NMR shieldings in MgO at finite temperature : rovibrational effect in solids." J. Phys. Chem. B **109**, 7245–7250 (2005).

[152] B. Monserrat, R. J. Needs, and C. J. Pickard, "Temperature effects in first-principles solid state calculations of the chemical shielding tensor made simple," J. Chem. Phys. **141**, 134113 (2014).

[153] J. Canche-Tello, M. C. Vargas, J. Hérnandez-Cobos, I. Ortega-Blake, A. Leclercq, P. L. Solari, C. Den Auwer, and J. Mustre de Leon, "Interpretation of X-ray Absorption Spectra of As(III) in Solution Using Monte Carlo Simulations," J. Phys. Chem. A **118**, 10967–10973 (2014).

[154] R. Hazen, "Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase," Am. Mineral. **61**, 266–271 (1976).

[155] C. Ronchi and M. Sheindlin, "Melting point of MgO," J. Appl. Phys. **90**, 3325 (2001).

[156] R. C. Peterson, G. A. Lager, and R. L. Hitterman, "A time-of-flight neutron powder diffraction study of $MgAl_2O_4$ at temperatures up to 1273 K," Am. Mineral. **76**, 1455–1458 (1991).

[157] G. Fiquet, P. Richet, and G. Montagnac, "High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel," Phys. Chem. Mineral. **27**, 103–111 (1999).

[158] V. Y. Chekhovskoi and V. A. Petrov, "Melting point of corundum," Meas. Tech. **6**, 751–753 (1963).

[159] M. Lucht, M. Lerche, H.-C. Wille, Y. V. Shvyd'ko, H. D. Rüter, E. Gerdau, and P. Becker, "Precise measurement of the lattice parameters of α-Al_2O_3 in the temperature range 4.5-250 K using the Mössbauer wavelength standard," J. Appl. Crystallogr. **36**, 1075–1081 (2003).

[160] Y. Muraoka and K. Kihara, "The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of $AlPO_4$," Phys. Chem. Mineral. **24**, 243–253 (1997).

[161] B. L. Phillips, J. G. Thompson, Y. Xiao, and R. J. Kirkpatrick, "Constraints on the structure and dynamics of the β-cristobalite polymorphs of SiO_2 and $AlPO_4$ from ^{31}P, ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy to 770 K," Phys. Chem. Mineral. **20**, 289–348 (1993).

[162] H. Ito, K. Kawada, and S.-I. Akimoto, "Thermal expansion of stishovite," Phys. Earth Planet. Inter. **8**, 277–281 (1974).

[163] G. A. Lager, J. D. Jorgensen, and F. J. Rotella, "Crystal structure and thermal expansion of α-quartz SiO_2 at low temperatures," J. Appl. Phys. **53**, 6751 (1982).

[164] K. Kihara, "An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure," Eur. J. Mineral. **2**, 63–77 (1990).

[165] L. Verger, *Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (2015).

[166] E. Gaudry, A. Kiratisin, P. Sainctavit, C. Brouder, F. Mauri, A. Ramos, A. Rogalev, and J. Goulon, "Structural and electronic relaxations around substitutional $Cr^{3+}Fe^{3+}$ ions in corundum," Phys. Rev. B **67**, 094108 (2003).

[167] D. Manuel, *Étude expérimentale et théorique de l'impact des vibrations sur la spectroscopie d'absorption des rayons X*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (2013).

[168] J. H. Nelson, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1st ed. (Prentice Hall, London, 2003).

[169] A. M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, and D. Vantelon, "LUCIA, a microfocus soft XAS beamline," Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B **246**, 269–274 (2006).

[170] B. Lagarde, F. Choueikani, B. Capitanio, P. Ohresser, E. Meltchakov, F. Delmotte, M. Krumrey, and F. Polack, "High efficiency multilayer gratings for monochromators in the energy range from 500 eV to 2500 eV," J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 152012 (2013).

[171] P. Ildefonse, D. Cabaret, P. Sainctavit, G. Calas, A. M. Flank, and P. Lagarde, "Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals," Phys. Chem. Mineral. **25**, 112–121 (1998).

[172] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," Ann. Phys. **389**, 457–484 (1927).

[173] C. Eckart, "The kinetic energy of polyatomic molecules," Phys. Rev. **46**, 383 (1934).

[174] J. C. Slater, "Note on Hartree's Method," Phys. Rev. **35**, 210–211 (1930).

[175] V. Fock, "Bemerkung zum Virialsatz," Z. Phys. **63**, 855–858 (1930).

[176] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," Z. Phys. **61**, 126–148 (1930).

[177] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev. **155**, 864–871 (1964).

[178] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," Phys. Rev. **140**, A1133–A1138 (1965).

[179] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," Phys. Rev. **81**, 385–390 (1951).

[180] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989) pp. 1–352.

[181] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[182] G. Mahan, *Many-particle physics* (Springer, 2000).

[183] A. Maradudin, E. Montroll, G. Weiss, and I. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation* (Academic Press, New York, 1971).

[184] G. Fischer, *Vibronic coupling* (Academic Press, London, 1984).

[185] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, edited by F. Deuticke (1937).

[186] R. P. Feynman, "Forces in Molecules," Phys. Rev. **56**, 340 (1939).

[187] X. Gonze and C. Lee, "Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory," Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).

[188] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," Rev. Mod. Phys. **73**, 515–548 (2001).

[189] R. M. Sternheimer, "Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions," Phys. Rev. **96**, 951 (1954).

[190] I. Errea, *Pressure induced complexity in simple elements and alloys from first-principles calculations*, Ph.D. thesis, Universidad del Pais Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (2011).

[191] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Physique statistique* (Hermann, 1996).

[192] S. Bose, "Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese," Z. Phys. , 178–181 (1924).

[193] H. Kleinert, *Path integrals in quantum mechanics, statisics and polymer physics* (World Scientific, River Edge, NJ, 1995).

[194] N. Henze, "A probabilistic Representation of the 'Skew-normal' distribution," Scand. J. Stat. **13**, 271–275 (1986).

[195] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "Anharmonic free energies and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation : Application to platinum and palladium hydrides," Phys. Rev. B **89**, 064302 (2014).

[196] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "First-Principles Theory of Anharmonicity and the Inverse Isotope Effect in Superconducting Palladium-Hydride Compounds," Phys. Rev. Lett. **111**, 177002 (2013).

[197] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "Huge anharmonic effects in superconducting hydrides and transition metal dichalcogenides," Phys. Status Solidi B **251**, 1–7 (2014).

[198] L. Paulatto, I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, "First-principles calculations of phonon frequencies, lifetimes, and spectral functions from weak to strong anharmonicity : The example of palladium hydrides," Phys. Rev. B **91**, 054304 (2015).

[199] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri, "High-Pressure Hydrogen Sulfide from First Principles : A Strongly Anharmonic Phonon-Mediated Superconductor," Phys. Rev. Lett. **114**, 157004 (2015).

[200] M. Leroux, I. Errea, M. L. Tacon, S.-M. Souliou, G. Garbarino, L. Cario, A. Bosak, F. Mauri, M. Calandra, and P. Rodi, "Strong anharmonicity induces quantum melting of charge density wave in 2H-$NbSe_2$ under pressure," Phys. Rev. B **140303**, 1–6 (2015).

[201] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).

[202] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Phys. Rev. B **13**, 5188–5192 (1976).

[203] X. Gonze, D. C. Allan, and M. P. Teter, "Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α-quartz by variational density-functional perturbation theory," Phys. Rev. Lett. **68**, 3603–3606 (1992).

[204] X. Gonze, J.-C. Charlier, D. Allan, and M. Teter, "Interatomic force constants from first principles : The case of α-quartz," Phys. Rev. B **50**, 13035–13038 (1994).

[205] C. Lee and X. Gonze, "Lattice dynamics and dielectric properties of SiO_2 stishovite," Phys. Rev. Lett. **72**, 1686–1689 (1994).

[206] X. Gonze, "Adiabatic density-functional perturbation theory," Phys. Rev. A **52**, 1096–1114 (1995).

[207] R. G. Newton, *Scattering theory of waves and particles*, 2nd ed. (Springer, New York, 1982) p. 177.

[208] G. Barton, *Elements of Green's Functions and Propagation : Potentials, Diffusion and Waves* (Oxford University Press, New York, 1989).

[209] M. P. Barnett and C. A. Coulson, "The Evaluation of Integrals Occurring in the Theory of Molecular Structure. Parts I & II," Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **243**, 221–249 (1951).

[210] M. O. Krause and J. H. Oliver, "Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ X-ray lines and several *KLL* Auger lines," J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 329 (1979).

[211] K. K. Irikura, "Experimental Vibrational Zero-Point Energies : Diatomic Molecules," J. Phys. Chem. Ref. Data **36**, 389 (2007).

[212] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, 1981).

[213] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, "Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands," J. Phys. C Solid State Phys. **5**, 2845–2858 (1972).

[214] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, "Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. II," J. Phys. C Solid State Phys. **8**, 2591–2605 (1975).

[215] D. Cabaret, F. Mauri, and G. S. Henderson, "Oxygen K-edge XANES of germanates investigated using first-principles calculations," Phys. Rev. B **75**, 184205 (2007).

[216] T. Mizoguchi, I. Tanaka, S.-P. Gao, and C. J. Pickard, "First-principles calculation of spectral features, chemical shift and absolute threshold of ELNES and XANES using a plane wave pseudopotential method," J. Phys.: Condens. Matter **21**, 104204 (2009).

[217] P. Jiang, D. Prendergast, F. Borondics, S. Porsgaard, L. Giovanetti, E. Pach, J. Newberg, H. Bluhm, F. Besenbacher, and M. Salmeron, "Experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Cu_2O and CuO thin films on Cu(110) using x-ray photoelectron and absorption spectroscopy," J. Chem. Phys. **138**, 024704 (2013).

[218] G. Lelong, G. Radtke, L. Cormier, H. Bricha, J.-P. Rueff, J. M. Ablett, D. Cabaret, F. Gélébart, and A. Shukla, "Detecting Non-bridging Oxygens : Non-Resonant Inelastic X-ray Scattering in Crystalline Lithium Borates," Inorg. Chem. **53**, 10903–10908 (2014).

[219] P.-O. Löwdin, "Some properties of inner projections," Int. J. Quantum Chem. **5**, 231–237 (2009).

[220] R. J. S. Crossley, "On Löwdin's projection operators for angular momentum. I," Int. J. Quantum Chem. **11**, 917–929 (1977).

[221] J. Ridard, B. Levy, and P. Millie, "Calculation of the nuclear magnetic shielding of ^{29}Si, ^{31}P, ^{33}S and ^{35}Cl using a pseudo-potential method," Mol. Phys. **36**, 1025–1035 (1978).

[222] R. Nemausat, D. Cabaret, C. Gervais, C. Brouder, N. Trcera, A. Bordage, I. Errea, and F. Mauri, "Phonon effects on x-ray absorption and nuclear magnetic resonance spectroscopies," Phys. Rev. B **92**, 144310 (2015).

[223] O. E. Taurian, M. Springborg, and N. E. Christensent, "Self-consistent electronic structures of MgO and SrO," Solid State Commun. **55**, 351–355 (1985).

[224] T. Hahn, ed., *International tables for cristallography*, 5th ed., Vol. A (Springer, 2005).

[225] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, and S. Baroni, "First-Principles Determination of Elastic Anisotropy and Wave Velocities of MgO at Lower Mantle Conditions," Science **286**, 1705–1707 (1999).

[226] R. M. Wentzcovitch, Z. Wu, and P. Carrier, "First Principles Quasiharmonic Thermoelasticity of Mantle Minerals," Rev. Mineral. Geochem. **71**, 99–128 (2010).

[227] M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, "Lattice dynamics of magnesium oxide," J. Phys. C Solid State Phys. **3**, 1026–1036 (1970).

[228] G. Peckham, "The phonon dispersion relation for magnesium oxide," Proc. Phys. Soc. **90**, 657–670 (1967).

[229] A. R. Oganov, M. J. Gillan, and G. D. Price, "Ab initio lattice dynamics and structural stability of MgO," J. Chem. Phys. **118**, 10174 (2003).

[230] D. Fincham, W. C. Mackrodt, and P. J. Mitchell, "MgO at high temperatures and pressures : shell-model lattice dynamics and molecular dynamics," J. Phys.: Condens. Matter **6**, 393–404 (1994).

[231] J. L. Gavartin, "Effects of zero-point phonons and atomic correlations on the electronic properties of crystalline MgO at finite temperatures," J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10873–10887 (2001).

[232] R. R. Reeber, K. Goessel, and K. Wang, "Thermal expansion and molar volume of MgO, periclase, from 5 to 2900 K," Eur. J. Mineral. **7**, 1039–1048 (1995).

[233] P. J. Pallister, I. L. Moudrakovski, and J. A. Ripmeester, "Mg-25 ultra-high field solid state NMR spectroscopy and first principles calculations of magnesium compounds." Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 11487–11500 (2009).

[234] L. He, F. Liu, G. Hautier, M. J. T. Oliveira, M. A. L. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G.-M. Rignanese, and A. Zhou, "Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations," Phys. Rev. B **89**, 064305 (2014).

[235] Z. Wu and R. E. Cohen, "More accurate generalized gradient approximation for solids," Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).

[236] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).

[237] R. Laskowski, P. Blaha, and F. Tran, "Assessment of DFT functionals with NMR chemical shifts," Phys. Rev. B **87**, 195130 (2013).

[238] M. Profeta, M. Benoit, F. Mauri, and C. J. Pickard, "First-principles calculation of the ^{17}O NMR parameters in Ca oxide and Ca aluminosilicates : The partially covalent nature of the Ca-O bond, a challenge for density functional theory," J. Am. Chem. Soc. **126**, 12628–12635 (2004).

[239] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," Phys. Rev. B **48**, 16929–16934 (1993).

[240] B. Monserrat, N. D. Drummond, and R. J. Needs, "Anharmonic vibrational properties in periodic systems : energy, electron-phonon coupling, and stress," Phys. Rev. B **87**, 144302 (2013).

[241] M. L. Bortz, R. H. French, D. J. Jones, R. V. Kasowski, and F. S. Ohuchi, "Temperature dependence of the electronic structure of oxides : MgO, $MgAl_2O_4$ and Al_2O_3," Phys. Scr. **41**, 537–541 (1990).

[242] R. H. French, R. V. Kasowski, F. S. Ohuchi, D. J. Jones, H. Song, and R. L. Coble, "Band structure calculations of the high-temperature electronic structure of magnesium oxide," J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3195–99 (1990).

[243] W. L. O'Brien, J. Jia, Q.-Y. Dong, T. A. Callcott, D. R. Mueller, and D. L. Ederer, "Temperature dependence of electronic transitions in MgO, α-Al_2O_3, and α-SiO_2 : Final-state effects on phonon coupling," Phys. Rev. B **45**, 3882 (1992).

[244] B. Monserrat, G. J. Conduit, and R. J. Needs, "Extracting semiconductor band gap zero-point corrections from experimental data," Phys. Rev. B **90**, 184302 (2014).

[245] C. R. Natoli, "Distance Dependence of Continuum and Bound State of Excitonic Resonances in X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)," in *EXAFS near-edge Struct. III* (Springer, Berlin Heidelberg, 1984) pp. 38–42.

[246] K. Robinson, V. Gibbs, and P. Ribbed, "Quadratic elongation : A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra." Science **172**, 567 (1971).

[247] M. Fleet, "Distortion parameters for coordination polyhedra," Mineral. Mag. , 531–533 (1976).

[248] S. Ghose and T. Tsang, "Structural dependence of quadrupole coupling constant e^2qQ/h for ^{27}Al and crystal field parameter D for Fe^{3+} in aluminosilicates," Am. Mineral. **58**, 748–755 (1973).

[249] T. Goto, O. L. Anderson, I. Ohno, and S. Yamamoto, "Elastic constants of corundum up to 1825 K," J. Geophys. Res. **94**, 7588 (1989).

[250] R. Nemausat, C. Brouder, C. Gervais, and D. Cabaret, "First-principle study of phonon effects in X-ray Absorption Near-Edge Structure spectroscopy," J. Phys. : Conf. Ser. (2016).

[251] H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, and T. Yokokawa, "Cation mixing in natural $MgAl_2O_4$ spinel : A high-temperature ^{27}Al NMR study," Am. Mineral. **82**, 1125–1132 (1997).

[252] P. Thibaudeau and F. Gervais, "*Ab initio* investigation of phonon modes in the $MgAl_2O_4$ spinel," J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3543–3552 (2002).

[253] M. Lazzeri and P. Thibaudeau, "*Ab initio* Raman spectrum of the normal and disordered $MgAl_2O_4$ spinel," Phys. Rev. B **74**, 140301 (2006).

[254] X. Xue, "Determination of J coupling constants between spin-1/2 and quadrupolar nuclei in inorganic solids from spin echo and refocused INEPT experiments : A case study on $AlPO_4$ berlinite," Solid State Nucl. Magn. Reson. **38**, 62–73 (2010).

[255] G. Engelhardt and R. Radeglia, "A semi-empirical quantum-chemical rationalization of the correlation between SiOSi angles and ^{29}Si NMR chemical shifts

of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites)," Chem. Phys. Lett. **108**, 271–274 (1984).

[256] T. M. Clark, P. J. Grandinetti, P. Florian, and J. F. Stebbins, "Correlated structural distributions in silica glass," Phys. Rev. B **70**, 064202 (2004).

[257] E. Gambuzzi, A. Pedone, M. C. Menziani, F. Angeli, D. Caurant, and T. Charpentier, "Probing silicon and aluminium chemical environments in silicate and aluminosilicate glasses by solid state NMR spectroscopy and accurate first-principles calculations," Geochim. Cosmochim. Ac. **125**, 170–185 (2014).

[258] E. Gambuzzi, A. Pedone, M. C. Menziani, F. Angeli, P. Florian, and T. Charpentier, "Calcium environment in silicate and aluminosilicate glasses probed by ^{43}Ca MQMAS NMR experiments and MD-GIPAW calculations," Solid State Nucl. Magn. Reson. **68-69**, 31–36 (2015).

[259] T. Kushida, G. B. Benedek, and N. Bloembergen, "Dependence of the Pure Quadrupole Resonance Frequency on Pressure and Temperature," Phys. Rev. **104**, 1364–1377 (1956).

[260] T.-C. Wang, "Pure Nuclear Quadrupole Spectra of Chlorine and Antimony Isotopes in Solids," Phys. Rev. **99**, 566–577 (1955).

[261] R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory," Phys. Rev. Lett. **55** (1985).

[262] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, "Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials," Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).

[263] A. H. Romero, E. K. U. Gross, M. J. Verstraete, and O. Hellman, "Thermal conductivity in PbTe from first principles," Phys. Rev. B **91**, 214310 (2015).

[264] T. Tadano and S. Tsuneyuki, "Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubic $SrTiO_3$ with first-principles anharmonic force constants," Phys. Rev. B **92**, 054301 (2015).

[265] R. E. Taylor, F. Alkan, D. Koumoulis, M. P. Lake, D. King, C. Dybowski, and L.-S. Bouchard, "A Combined NMR and DFT Study of Narrow Gap Semiconductors : The Case of PbTe," J. Phys. Chem. C **117**, 8959–8967 (2013).

[266] G. Antonius, S. Poncé, P. Boulanger, M. Côté, and X. Gonze, "Many-Body Effects on the Zero-Point Renormalization of the Band Structure," Phys. Rev. Lett. **112**, 215501 (2014).

[267] S. Poncé, G. Antonius, Y. Gillet, P. Boulanger, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. Côté, and X. Gonze, "Temperature dependence of electronic eigenenergies in the adiabatic harmonic approximation," Phys. Rev. B **90**, 214304 (2014).

[268] A. Marini, S. Poncé, and X. Gonze, "Many-body perturbation theory approach to the electron-phonon interaction with density-functional theory as a starting point," Phys. Rev. B **91**, 224310 (2015).

[269] S. Poncé, Y. Gillet, J. Laflamme Janssen, A. Marini, M. J. Verstraete, and X. Gonze, "Temperature dependence of the electronic structure of semiconductors and insulators," J. Chem. Phys. **143**, 102813 (2015).

[270] G. Antonius, S. Poncé, E. Lantagne-Hurtubise, G. Auclair, X. Gonze, and M. Côté, "Dynamical and anharmonic effects on the electron-phonon coupling and the zero-point renormalization of the electronic structure," Phys. Rev. B **92**, 085137 (2015).

[271] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[272] D. Haskel, "FLUO: Correcting XANES for self-absorption in fluorescence measurements," (1999).