



Manuel de FDMNES

FDMNES

Yves Joly

yves.joly@neel.cnrs.fr
Institut Néel, CNRS, BP 166
38042 Grenoble Cedex 9, France

Mars 2022

Plan

Introduction	5
A) Présentation générale	7
B) Fichier d'entrée principal	11
C) Convolution	57
D) Optimisation des paramètres	67
E) Extraction des scans et spectres DAFS	71
F) Modification de la maille élémentaire	73
G) FDMX user's guide	75
H) Diffraction 2D	79
Quelques conseils pour faire la meilleure simulation possible	87
Liste des mots clefs de <i>fdmnes</i>	91

Introduction

Le programme FDMNES calcule les spectres de diverses spectroscopies reliées à l'absorption réelle ou virtuelle du rayonnement X dans la matière. Il évalue les sections efficaces d'absorption des photons autour des seuils d'absorption, domaine XANES de l'EXAFS, selon toutes les conditions de polarisation rectiligne ou circulaire. De la même façon, il calcule les facteurs de structures et intensités des spectres de diffraction anormale ou résonante (DAFS ou RXD) en diffraction 3D ou en diffraction de surface (SRXD). FDMNES permet aussi de comparer ces spectres simulés à des spectres expérimentaux à l'aide de critères objectifs.

Le logiciel utilise deux techniques pleinement relativistes de calcul mono-électronique (DFT-LSDA) avec éventuellement la correction de Hubbard (LSDA+U). La première technique repose sur la méthode des différences finies (MDF) pour résoudre l'équation de Schrödinger ce qui permet d'avoir une forme du potentiel tout à fait libre et en particulier non muffin-tin. La deuxième utilise le formalisme de Green (diffusion multiple) sur un potentiel muffin-tin. Elle est parfois moins précise mais beaucoup plus rapide. Le programme contient aussi une extension multi-électronique en utilisant la « Time-Dependent DFT » avec un noyau local. Le programme est symétrisé. Les opérations de symétrie sont calculées automatiquement.

Le programme FDMNES peut être librement téléchargé à l'adresse WEB :

<http://www.neel.cnrs.fr/fdmnes>

En cas de publications liées à l'utilisation du programme, merci de citer :

O. Bunau and Y. Joly

Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations

J. Phys. : Condens. Matter **21**, 345501 (2009).

La mise au point du programme FDMNES a bénéficié en premier lieu de l'apport scientifique de Calogero Natoli qui a fourni une aide constante et essentielle. Il est en particulier à l'origine de tous les développements utilisant la théorie de la diffusion multiple, les extensions vers la diffraction résonante et le magnétisme. Oana Bunau a réalisé l'extension vers la TD-DFT et participé à la mise au point de l'auto-cohérence et de la correction de Hubbard et maintenant Yvonne Soldo-Olivier développe la diffraction du surface. Le programme a également profité de l'expertise de Delphine Cabaret, Hubert Renevier, Sergio Di Matteo, Christian Brouder, Aline Ramos, Stéphane Grenier, Emilio Lorenzo and Yvonne Gründer sans lesquels différentes avancées n'auraient pas pu être faites. Enfin, ce travail a été grandement facilité par l'appui de Denis Raoux.

Depuis mars 2015, Guda, Soldatov *et al.* (Rostov, Russie) ont rendu le programme beaucoup plus rapide par l'utilisation de la bibliothèque MUMPS qui permet de résoudre les systèmes d'équations linéaires pour des matrices creuses. Cette méthode est l'option par défaut utilisée dans le cas d'un calcul en différences finies. En cas d'utilisation, merci de citer aussi :

Sergey A. Guda, Alexander A. Guda, Mikhail A. Soldatov, Kirill A. Lomachenko ,
Aram L. Bugaev, Carlo Lamberti, Wojciech Gawelda, Christian Bressler, Grigory
Smolentsev, Alexander V. Soldatov, Yves Joly

"Optimized Finite Difference Method for the Full-Potential XANES Simulations: Application to Molecular Adsorption Geometries in MOFs and Metal-Ligand Intersystem Crossing Transients"

J. Chem. Theory Comput. **11**, 4512-4521 (2015).

et

P. R. Amestoy, A. Guermouche, J.-Y. L'Excellent and S. Pralet

Hybrid scheduling for the parallel solution of linear systems

Parallel Computing Vol 32 (2), pp 136-156 (2006).

Depuis octobre 2015, le programme contient aussi l'extension FDMX due à J. Bourke and Ch. Chantler. En cas d'utilisation de celle-ci merci de citer aussi :

Jay Daniel Bourke, Christopher Thomas Chantler and Yves Joly

"Extended X-ray Absorption Fine Structure Calculations Using the Finite Difference Method"

J. Synchrotron Rad. **23**, 551-559 (2016).

Par ailleurs une revue des spectroscopies d'absorption x peut être trouvée, dans: *X-Ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*

Edited by J. A. van Bokhoven and C. Lamberti, Wiley (2016).

ISBN: 978-1-118-84423-6.

Le travail présenté ici concerne plus spécifiquement le chapitre 4:

"Theory of X-ray Absorption Near Edge Structure"

par Yves Joly et Stéphane Grenier.

Une autre de nos publications donne les concepts généraux de la diffraction résonante:

"Basics of Resonant Elastic X-ray Scattering theory"

par S. Grenier et Y. Joly,

J. Phys.: Conference Series **519**, 012001 (2014).

Les simulations de la diffraction résonante de surface et du Raman X sont respectivement présentés dans:

Yves Joly, Antoine Abisset, Aude Bailly, Maurizio De Santis, Farid Fettar, Stéphane Grenier, Danny Mannix, Aline Y. Ramos, Marie-Claire Saint-Lager, Yvonne Soldo-Olivier, Jean-Marc Tonnerre, Sergey A. Guda, and Yvonne Gründer.

"Simulation of surface resonant x-ray diffraction"

J. Chem. Theory Comput. **14**, 973-980 (2018).

DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01032.

Yves Joly, Chiara Cavallari, Sergey A. Guda, and Christoph J. Sahle

"Full potential simulation of x-ray Raman scattering spectroscopy"

J. Chem. Theory Comput. **13**, 2172-2177 (2017).

DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00203.

A- Présentation générale

I- Configuration informatique

FDMNES fonctionne sur tous les ordinateurs, sous LINUX, Mac ou Windows, en mode monoprocesseur ou en parallèle. Il est distribué en clair, le langage de programmation étant fortran 2003. Des exécutables sont fournis pour Windows et linux 64 bits en calcul séquentiel ainsi qu'en mode parallèle sous MPI.

Les utilisateurs peuvent aussi compiler le code eux-mêmes. Il nécessite les bibliothèques MUMPS, LAPACK et BLAS (et MPI en mode parallèle). Si ces bibliothèques ne sont pas disponibles, il est possible, mais non recommandé, d'utiliser une méthode de résolution gaussienne fournie avec les autres sous-programmes.

II- Les sources

Des modules téléchargeable correspondants aux différent systèmes opérateurs (Windows 32, Windows 64, Linux 64, Mac) peuvent être téléchargés. Ils contiennent l'exécutable correspondant, un ensemble d'exemples de fichiers d'entrées ainsi que le manuel et des informations.

- *fdmnes_win64.exe* : programme exécutable sous Windows 64 bits
- *fdmnes_win32.exe* : programme exécutable sous Windows 32 bits
- *fdmnes_linux64* : programme exécutable sous linux 64 bits
- *fdmnes_mac.exe* : programme exécutable sous Mac OS,
- *run_fdmnes_command*: Command for Mac OS to execute *fdmnes_mac*. When clicking on it, the working directory of *fdmnes_mac* is the current directory and not the default user's home directory.
- *fdmfile.txt* : fichier d'entrée,
- Doc : répertoire contenant des informations sur le programme, le manuel et le fichier « FDMNES_Modifications.txt » qui liste les modifications apportées au code au cours du temps.
- *Sim/Test_stand/in* : répertoire qui contient une série d'exemples de fichiers d'entrées.

Un exécutable version parallèle sous linux peut aussi être téléchargé ainsi que les fichiers fortran avec des exemples de « makefile ».

III- Compilation

Si on ne peut pas ou veut pas utiliser les exécutables fournis, il est possible de compiler soit même le programme fortran. Le code est plus efficace quand il fonctionne avec la bibliothèque MUMPS. L'ensemble des routines fournies, sauf *mat_solve_gaussian.f90*, *sub_util.f* et *not_mpi.f90*, doivent alors être compilées et linkées avec cette bibliothèque ainsi que celles dont elle dépend (SCOTCH, METIS, BLAS, LAPACK...). Les fichiers inclus lors de cette étape (*mpif.h*, ...) doivent être placé dans le même répertoire (ou un répertoire dédié).

Quand cette bibliothèque est inaccessible, on échange *mat_solve_mumps.f90* par *mat_solve_gaussian.f90*, *sub_util.f* et *not_mpi.f90*, et on compile et linke sans appel à bibliothèque. Les calculs faits de cette façon seront beaucoup plus couteux en temps CPU. *sub_util.f* peut éventuellement être remplacé par les bibliothèques BLAS et LAPACK.

V- Parallélisation

Grâce à Sergey Guda, Keisuke Hatada, Kuniko Hayakawa et Rainer Wilcke, les utilisateurs ayant accès à un cluster d'ordinateurs peuvent, en utilisant la librairie MPI, faire tourner le programme en mode parallèle. Pour cela, il faut supprimer les fichiers "*mpif.h*" et "*not_mpi.f*" lors de la compilation et les substituer par l'appel à la bibliothèque.

VI- Exécution

Une fois compilé, il suffit d'exécuter le programme selon la procédure valable sur votre système.

Dès que le programme est lancé, il appelle le fichier "*fdmfile.txt*". Ce fichier doit être impérativement dans le même répertoire que l'exécutable. Il ne contient que le nombre de calculs indépendant à effectuer suivit du nom du fichier d'entrée de chacun de ces calculs. Par exemple :

! Indata file for fdmnes

1

Sim/cu/cu_inp.txt

→ nombre de fichiers d'entrée

→ nom du fichier d'entrée

Pour l'exécution en parallèle, sous MPI, il faut utiliser l'exécutable fourni ou une version compilée avec la librairie MUMPS. Il y a 2 niveaux de parallélisation dans FDMNES. Le premier est une simple parallélisation à l'intérieur de la boucle sur les énergies. Le deuxième, optionnel, est à l'intérieur de la librairie MUMPS (utile seulement pour les calculs en différences finies).

Typiquement il faut écrire la commande :

```
mpirun -np 16 fdmnes
```

pour réaliser l'exécution sur 16 processeurs en parallèles.

Pour utiliser les 2 parallélismes imbriqués, il faut typiquement écrire :

```
mpirun -np 16 -x HOST_NUM_FOR_MUMPS=2 fdmnes
```

Dans ce cas, 16 processeurs sont aussi utilisés, avec le calcul de 8 énergies en parallèle. Pour chacune d'elle 2 processeurs s'occupent du calcul dans la librairie MUMPS.

VII- Problèmes à l'exécution

Quand le programme s'arrête de façon imprévue, il faut vérifier si un fichier appelé "*fdmnes_error.txt*" a été créé. Dans ce cas, ce fichier contient un message expliquant l'erreur rencontrée. Le plus souvent l'erreur est à corriger dans le fichier d'entrée. Il faut en particulier vérifier plusieurs points:

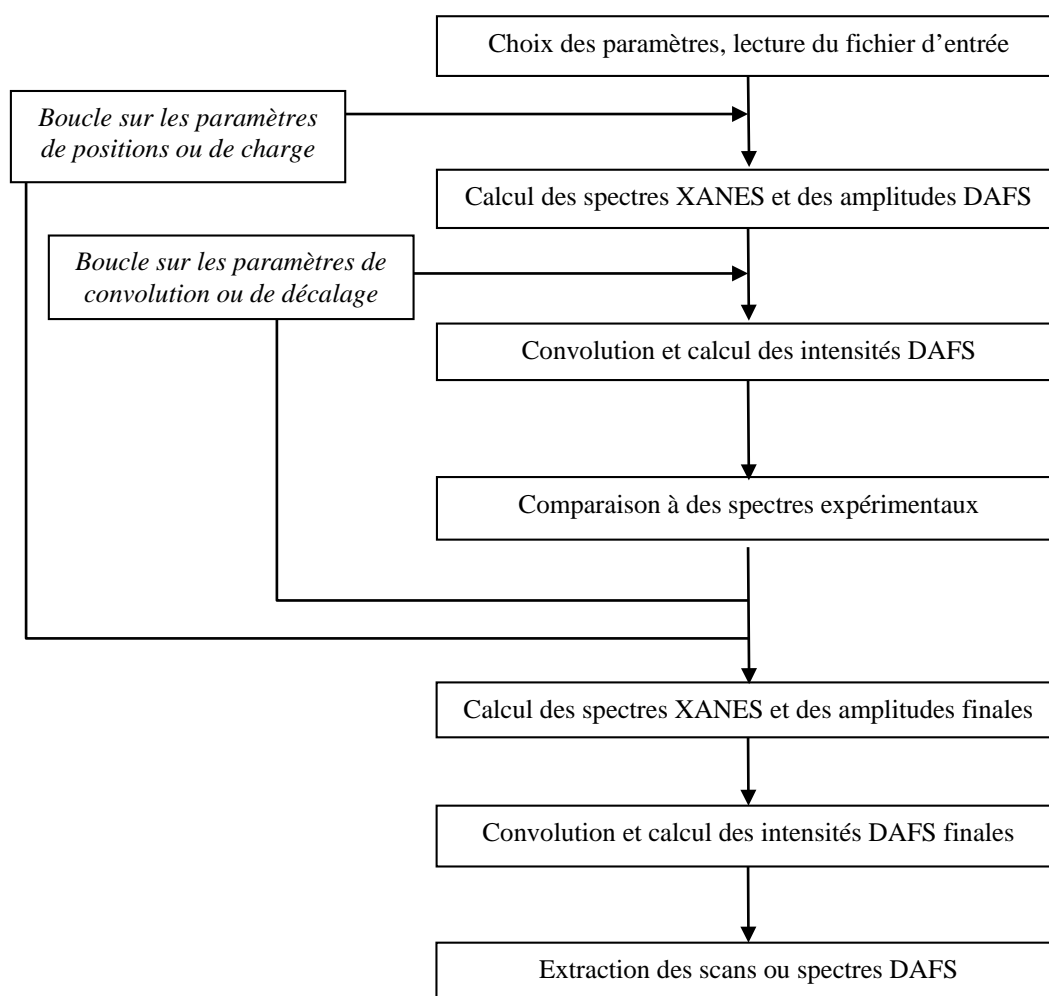
- 1) Les fichiers appelés sont dans les bons répertoires.
- 2) Ils ont les extensions correctes.

- 2) Leurs noms sont corrects (sous linux, il faut respecter minuscules et majuscules).
- 3) Certains problèmes peuvent survenir lors d'utilisation de fichiers d'entrée téléchargés à cause d'incompatibilité entre systèmes. En cas de difficulté, on conseille de les réécrire complètement.

Quand le programme s'arrête sans création du fichier "*fdmnes_error.txt*", cela peut être dû à un problème d'espace mémoire. Il y a quelquefois apparition du message « *stacking fault* ». Dans ce cas, on peut tenter de mettre dans le fichier d'entrée le mot clef « *Memory_save* ». Ce mot clef est utile quand il y a beaucoup d'atomes non équivalents. Ce mot clef induit une certaine approximation dans le calcul du potentiel (approximation en fait très bonne) qui permet de gagner de l'espace mémoire.

VIII- Structure générale du calcul

Structure du calcul dans le cas le plus général :



Le programme permet de calculer des spectres à partir d'une grille de paramètre (position, charge...), de les convoluer avec d'autres paramètres (largeur de convolution, décalage en énergie...), puis de les comparer à des spectres expérimentaux à l'aide de critères objectifs. On peut donc tenter d'optimiser certains des paramètres. Ces différentes étapes peuvent être faites ensembles ou séparément. La comparaison avec les spectres expérimentaux n'est par exemple

pas indispensable ; d'ailleurs l'optimisation des paramètres quand elle est employée est à utiliser avec prudence. Dans la pratique de nombreux calculs se limitent aux étapes "Calcul des spectres XANES et des amplitudes" et "Convolution et calcul des intensités DAFS". Ces deux étapes peuvent aussi être faites ensembles ou séparément.

Dans les fichiers de sorties, les sections efficaces d'absorption sont en Mbarn (1 Mbarn = 10^{-18} cm²) et sommés sur les atomes de même espèce chimique de la cellule élémentaire ou de l'agrégat. Pour passer en nombre d'électrons, il faut multiplier par $C = \frac{\hbar\omega_{eV}}{800\pi^2 a_0^2 \alpha R} = 0.004555352 \times \hbar\omega_{eV}$, où R , α et a_0 sont respectivement la constante de Rydberg, la constante de structure fine et le rayon de Bohr en Angström, $\hbar\omega_{eV}$ est l'énergie des photons en eV. Il faut aussi diviser par le nombre d'atomes, si on veut la valeur par atome. Les intensités des réflexions de diffraction sont en nombre d'électrons carré.

Le chapitre suivant traite du fichier d'entrée principal pour l'étape "Calcul des spectres XANES et des amplitudes". Généralement ce fichier est suffisant pour décrire toutes les données nécessaires au calcul car le programme génère lui-même les densités électroniques atomiques et le potentiel qui en découle. Cependant les utilisateurs peuvent préférer utiliser leurs propres bases atomiques. L'utilisateur peut aussi utiliser directement le potentiel calculé par le programme de structure de bande FLAPW WIEN-2k. Dans ces deux cas un certain nombre de fichiers d'entrée supplémentaires sont aussi à fournir. Le format de ces fichiers est décrit plus loin dans le manuel. Les entrées nécessaires aux étapes "Convolution", "Comparaison à des spectres expérimentaux" et "Extraction des scans ou spectres DAFS", bien qu'elles peuvent être mise dans le même fichier d'entrée, sont vues dans les chapitres C, D et E.

B- Fichier d'entrée principal

I- Structure générale

Il contient la plupart des entrées nécessaires au calcul. Toutes les données en entrée (et en sortie) sont en Angström et en électron-Volt. De nombreux paramètres sont choisis par défaut. On peut les modifier à l'aide de mots clefs. Le texte peut être en majuscules ou minuscules. Les lignes blanches ou commençant par un « ! » ne sont pas prises en compte. Entre les nombres sur une même ligne, il faut mettre au moins un caractère blanc. Les tabulations sont interdites. En cas de problème à l'ouverture de ces fichiers, il faut avant tout vérifier que leur nom est correct. De plus certains compilateurs n'apprécient pas de lire des fichiers écrits sous un autre système (MAC, DOS, LINUX...). En cas de difficulté du programme quand il veut ouvrir un de ces fichiers quand il a été téléchargé, il peut être judicieux de le réécrire.

Le fichier d'entrée est constitué d'un ensemble de blocs de données tous précédés d'un mot clef. La fin du fichier d'entrée est repérée par le mot clef "End". Tout ce qui serait après n'est pas lu. Voici un exemple de fichier d'entrée :

! Fdmnes indata file

! Calculation for the copper K-edge in copper cfc

File_out

Sim/Cu/in/Cu_out

→ Nom des fichiers de sortie (sans extension)

Range

-2. 0.2 5. 0.5 10. 1. 40.

Radius

3.0

→ Rayon de l'agrégat

Crystal

3.610 3.610 3.610 90. 90. 90.

29 0.0 0.0 0.0

29 0.5 0.5 0.0

29 0.5 0.0 0.5

29 0.0 0.5 0.5

→ Structure du cristal

→ Paramètres de maille (Å et degrés) : a, b, c, α, β, γ

→ Numéro atomique, position

Convolution

→ Pour obtenir un spectre convolué.

End

→ Fin du fichier d'entrée

Deux blocs de données sont indispensables à tout calcul. Le premier est précédé du mot clef "Radius" sous lequel est défini le rayon de l'agrégat à l'intérieur duquel sera effectué le calcul. Le deuxième sert à décrire la structure du matériau qui peut être soit d'une molécule, soit un matériau cristallin à 3 ou 2 dimensions. Cette description est précédée respectivement des mots clefs "Molecule", "Crystal" ou "Surface".

Tous les mots clefs liés à la convolution et à l'optimisation des paramètres sont traités dans les chapitres C et D.

Nom des fichiers de sorties

Par défaut le nom des fichiers de sortie est *fdmnes_out*. Ce nom peut être modifié par l'utilisation du mot clef "*File_out*" suivi du nom que l'on désire (sans extension). Il y aura plusieurs fichiers de sortie en rajoutant au nom les extensions :

_bav.txt fichier bavard donnant des détails sur le calcul
 .txt fichier contenant les spectres calculés en colonnes

Si on fait un calcul sur plusieurs sites cristallographiques non équivalents, on aura les extensions :

_i.txt, _j.txt ... où i et j sont les indices des sites (voir mot clef *absorber*)

De façon optionnelle ou suivant le type de calcul on pourra aussi avoir les fichiers :

_conv.txt spectres convolués (mot clef *Convolution*)
 _scan.txt dafs en fonction de la polarisation du photon pour les scans azimutaux.
 (mot clef *DAFS*)
 _sda.txt densité d'état de l'atome numéro a. a=0 désigne l'absorbeur (mot clef
 density)
 _atoma.txt spectres pour l'atome a (mot clef *allsite*)
 _atoma_scan.txt DAFS scan pour l'atome a (mots clefs *allsite* et *DAFS*)
 _tddft.txt spectres avec l'option TDDFT (mot clef *tddft*).
 _tddft_scan.txt DAFS scan avec l'option TDDFT (mots clefs *DAFS* et *tddft*).
 _tddft_conv.txt spectres convolués en TDDFT (mots clefs *Convolution* et *tddft*).

Pour l'analyse des tenseurs sphériques (mots clefs *spherical* et *sphere_all*):

_sph_atoma.txt tenseurs sphériques de l'atome a.
 _sph_atoma_int.txt intégrale des tenseurs sphériques de l'atome a.
 _sph_signal_atoma_xan.txt contribution de chaque tenseur sphérique de l'atome au
 signal xanes moyen.
 _sph_signal_atoma_poli.txt contribution de chaque tenseur sphérique de l'atome au
 signal xanes de la polarisation numéro i.
 _sph_signal_atoma_rxsi.txt contribution de chaque tenseur sphérique de l'atome au
 signal DAFS de la réflexion numéro i.
 _sph_signal_xtal_xan.txt contribution de chaque tenseur sphérique du cristal au
 signal xanes.
 _sph_signal_xtal_rxsi.txt contribution de chaque tenseur sphérique du cristal au
 signal DAFS de la polarisation i.
 _sph_xtal.txt tenseurs sphériques du cristal
 _sph_xtal_int.txt intégrale des tenseurs sphériques du cristal
 _sph_xtal_rxsi.txt tenseurs sphériques du cristal pour la réflexion DAFS numéro i

Pour l'analyse des tenseurs cartésiens (mot clef *cartesian*):

_car_atoma.txt tenseurs cartésiens de l'atome a.
 _car_xtal.txt tenseurs cartésiens du cristal
 _car_xtal_rxsi.txt tenseurs cartésiens du cristal pour la réflexion DAFS i.

II- Mots clefs de base

II-1) Nom des fichiers de sortie

Les fichiers de sortie ont des noms ayant tous la même racine. Des extensions seront automatiquement ajoutées suivant les options choisies. Pour définir cette racine utiliser :

File_out → ou bien « *Filout* »
Sim/Cu/Cu_out → Nom des fichiers de sortie (sans extension)

Les fichiers peuvent éventuellement se trouver dans un sous répertoire.

II-2) Rayon de l'agrégat

Les états finaux sont calculés à l'intérieur d'une sphère dont on définit le rayon par le mot clef "*radius*". Seuls les atomes qui sont à l'intérieur de cette sphère sont considérés.

Radius → mot clef obligatoire précédant la valeur du rayon de l'agrégat.
 3.5 → valeur en Angström du rayon de l'agrégat.

Pour des calculs sur de grandes gammes en énergies (typiquement utilisées en EXAFS), il peut être utile d'avoir un rayon devenant plus petit quand l'énergie augmente. A cette fin, on peut définir des plages d'énergies avec des rayons allant décroissant :

Radius
 8.3 100 7 250 5 500 4 → 8.3 : rayon jusqu'à 100 eV, 7 rayon entre 100 et 250 eV...
 4 : rayon au-delà de 500 eV

II-3) Structure de l'agrégat ou du cristal

Les données décrivant la maille unitaire ou la molécule se trouvent sous "*Crystal*" ou "*Molecule*". Si le calcul utilise le potentiel et les densités électroniques venant de FLAPW, ce bloc de données est inutile car la structure est lue dans un des fichiers de sortie de FLAPW. Sous le mot clef, viennent d'abord les paramètres de maille (Å) et les angles (degrés) de la maille ou du repère, puis pour tous les atomes de la maille (et pas seulement les inéquivalents, sauf dans le cas où on précise le groupe d'espace avec le mot clef "*Spgroup*"), le numéro atomique et la position en unité de maille. Par défaut et en l'absence du mot clef "*absorber*", l'espèce chimique qui absorbe est celle correspondant au premier atome de la liste.

Exemple 1. Maille du cuivre cfc cristallin :

Crystal → Structure du cristal
 3.610 3.610 3.610 90. 90. 90. → a, b, c, α, β, γ
 29 0.0 0.0 0.0 → Numéro atomique, position
 29 0.5 0.5 0.0
 29 0.5 0.0 0.5
 29 0.0 0.5 0.5

Exemple 2. Calcul d'un octaèdre FeO₆ :

Molecule

	1.900	1.900	1.900	90.	90.	90.	→ a, b, c, α , β , γ
26	0.0	0.0	0.0				→ Numéro atomique, position
8	1.0	0.0	0.0				
8	-1.0	0.0	0.0				
8	0.0	1.0	0.0				
8	0.0	-1.0	0.0				
8	0.0	0.0	1.0				
8	0.0	0.0	-1.0				

Les structures atomiques peuvent aussi être données en coordonnées sphériques ou cylindriques. Pour utiliser des coordonnées cylindriques, il suffit de n'écrire que deux nombres dans la ligne qui suit "Molecule". Le programme comprend alors qu'il s'agit de *a* et *c* et que les positions des atomes qui suivent sont données par *r*, θ et *z*. Donc, pour décrire le même octaèdre qu'au-dessus :

Molecule

	1.900	1.900		→ a, c
26	0.0	0.0	0.0	→ Atomic number, position
8	1.0	0.0	0.0	
8	1.0	180.0	0.0	
8	1.0	90.0	0.0	
8	1.0	-90.0	0.0	
8	0.0	0.0	1.0	
8	0.0	0.0	-1.0	

Pour utiliser les coordonnées sphériques, seulement un nombre (*a*) doit être mis après "molecule". La position des atomes est alors donnée par *r*, θ , ϕ . Pour le même octaèdre :

Molecule

	1.900			→ a
26	0.0	0.0	0.0	→ Atomic number, position
8	1.0	90.0	0.0	
8	1.0	90.0	90.0	
8	1.0	90.0	180.0	
8	1.0	90.0	270.0	
8	1.0	0.0	0.0	
8	1.0	180.0	0.0	

Il est possible dans les cas non magnétiques, de ne spécifier que les atomes non-équivalents, dans ce cas, il faut obligatoirement donner le groupe d'espace à l'aide du mot clef "Spgroup". Il faut donner le nom complet comme décrit dans les tables internationales. Par exemple pour la magnétite, on aura :

En cas de film cristallisé (donc 2D), il suffit de remplacer « *Crystal* » par « *Film* »

Spgroup

Fd-3m:1 → on peut aussi écrire 227:1

Crystal

8.3940 8.3940 8.3940 90.0 90.0 90.0

26 .6250 .6250 .6250 ! Fe 16d

26 .0000 .0000 .0000 ! Fe 8a

8 .3800 .3800 .3800 ! O 32^e

Noter que pour le calcul des symétries il est important que la position des atomes soit définie avec suffisamment de chiffres significatifs (mettons 10). Par exemple pour le graphite, il faudra écrire :

Spgroup

P63mc

Crystal

2.456 2.456 6.696 90. 90. 120. = a, b, c, alpha, beta, gamma

6 0.0 0.0 0.0

6 0.3333333333 0.6666666667 0.0

Mettre en dernière ligne par exemple 0.3333 entraînerait la création de d'atomes fictifs très proches. Le programme s'arrêterait alors avec un message d'erreur.

Il est aussi possible d'avoir un taux d'occupation inférieur à 100 % pour les atomes. Pour cela il faut utiliser le mot clef "*Occupancy*" et une cinquième colonne après la position atomique doit contenir ce poids :

Occupancy

Crystal → (ou **Molecule** ou **Film** ou **Surface** ou **Interface**)

2.456 2.456 6.696 90. 90. 120.

6 0.0 0.0 0.0 0.8 → poids 80 %

6 0.25 0.25 0.0 1. → poids 100%

Cette valeur est prise en compte pour l'absorption seulement pour les atomes absorbeurs. Pour la RXD, elle est un poids sur l'amplitude de diffusion.

Il est aussi possible d'utiliser directement un fichier *pdb* ou un fichier *cif*. Celui-ci contient toutes les informations sur la géométrie, le groupe d'espace etc... Dans ce cas écrire :

Pdb_file (ou **Film_Pdb_file**, quand on travaille avec un film 2D)

File_name.pdb

Cif_file (ou **Film_Cif_file**, quand on travaille avec un film 2D)

File_name.cif

Il est aussi possible de décrire une structure de surface périodique à 2 dimensions avec les mots clefs « *Surface* », « *Interface* », « *Film* » ou « *Bulk* ». Voir ces mots clefs décrits dans la section Diffraction 2D, mais qui peuvent aussi être utilisés en XANES.

II-4) Densités électroniques atomiques

Une configuration électronique est utilisée par défaut pour tous les atomes. Il est possible de la modifier par l'utilisation des mots clefs "*Atom*" ou "*Atom_conf*". Avec "*Atom*", sous "*Crystal*" ou "*Molecule*" il ne faut plus mettre le numéro atomique mais le numéro de type d'atome. Par exemple dans le cas d'un octaèdre FeO₆ avec la configuration Fe 3d⁶4s² et O 2s²2p⁴ :

Atom → mot clef précédant les données atomiques
 26 2 3 2 6. 4 0 2. → numéro atomique de l'espèce chimique de type 1, nombre
 8 2 2 0 2. 2 1 4. d'orbitales de valence et (n,l,pop) de chaque orbitale de valence

Molecule
 1.900 1.900 1.900 90. 90. 90. → a, b, c, α, β, γ
 1 0.0 0.0 0.0 → Type atomique, position
 2 1.0 0.0 0.0
 2 -1.0 0.0 0.0.
 2 0.0 1.0 0.0
 2 0.0 -1.0 0.0
 2 0.0 0.0 1.0.
 2 0.0 0.0 -1.0

Remarque importante : contrairement à ce que l'on peut penser, les charges formelles que l'on affecte aux atomes pour les composés ioniques sont loin de la réalité. On conseille donc d'effectuer des échanges de charges entre atomes avec modération. Par exemple dans le cas d'un « 3d », on peut mettre le bon nombre d'électrons « d » selon la charge formelle, mais conserver l'atome neutre en peuplant des orbitales externes, à grand rayon type 4s ou 4p.

Une autre possibilité consiste à garder devant chaque atome le numéro atomique (après *Crystal* ou *Molecule*) et à donner la configuration électronique de seulement certains atomes. Pour cela, utiliser le mot clef "*Atom_conf*" avec en dessous:

Le nombre d'atome avec la configuration (nbr)
 Les indices de ces atomes dans la liste sous « *Crystal* » ou « *Molecule* » (ind₁,ind₂...)
 Le nombre d'orbitales atomiques avec une configuration spécifique (no)
 Les nombres quantiques n_i et l_i et l'occupation, p_i, pour chaque orbitale spécifique i.

Atom_conf
 3 1 2 2 3 2 5. 4 1 1. → nbr, ind₁, ind₂, no, n₁, l₁, p₁, n₂, l₂, p₂
 1 3 2 3 2 6. 4 1 0 → une autre configuration pour le 3^{ème} atome de la liste en-dessous

Crystal
 4. 4. 4. 90 90 90
 26 0. 0. 0.
 26 0.5 0. 0.
 26 0. 0.5 0.
 26 0. 0. 0.5

Dans l'exemple au-dessus les atomes 1 and 2 de la liste sous « *Crystal* » ont la configuration $3d^5 4p^1$. L'atome 3 a la configuration $3d^6$. Les atomes restants ont la configuration par défaut.

Si on veut spécifier une configuration électronique sur un élément dopant (voir mot clef « *Doping* »), il faut mettre l'indice « 0 » pour l'atome.

Atom_conf

1 0 2 3 2 5. 4 1 1. → nbr d'atomes ayant la configuration (1), puis indice = 0

II-5) Absorbeurs

Tous les atomes présents dans la structure participent à la diffusion. Par défaut, les spectres calculés correspondent à la somme des diffusions produites par les atomes de même numéro atomique que le premier atome de la liste sous "*Crystal*" ou "*Molecule*".

Quand on veut sélectionner certains des atomes, il faut utiliser le mot "*Absorber*". Par exemple, si l'atome absorbeur doit être le nième de la liste (sous "*Crystal*" ou "*Molecule*") mettre :

Absorber

3 → numéro de l'absorbeur (ici le 3^{ème} atome de la liste).

Si cet exemple va avec la structure FeO_6 définie juste au-dessus, le résultat dans le fichier de sortie correspondrait au calcul de l'oxygène sommé sur les 6 atomes puisqu'ils sont équivalents par symétrie. Si on veut le résultat d'un seul site, il faut utiliser soit le mot clef "*symsite*" soit "*allsite*" (voir plus loin).

On peut calculer plusieurs sites non équivalents en spécifiant tous les numéros d'atome sous "*absorber*". Le nom de chacun des fichiers de sortie correspondant aura le suffixe "*_n*" où *n* est le numéro de l'atome dans le fichier d'entrée.

File_out

Copper_out

Absorber

1 5 → numéro des atomes dont les résultats seront stockés dans les fichiers de sorties
copper_out_1 et copper_out_5

La somme sur ces différents sites ainsi que l'éventuel décalage relatif en énergie est à effectuer durant une étape ultérieure.

Une autre possibilité consiste à définir les numéros atomiques des atomes absorbeurs. On peut en avoir un ou plusieurs (mais de même seuil, K...) Ceci est fait avec le mot clef :

Z_absorber

26 → tous les atomes ayant $Z = 26$ sont absorbeurs

Z_absorber

26 27 → tous les atomes ayant $Z = 26$ sont absorbeurs

II-6) Gamme d'énergie

La gamme d'énergie que l'on définit en entrée est l'énergie E des photoélectrons par rapport au niveau de Fermi supposé. Par défaut la gamme en énergie est de -5 à 60 eV par pas de 0.5 eV. On peut changer la gamme, le pas et même avoir un pas variable avec :

Range → mot clef décrivant la gamme en énergie (ou “gamme”)
 -1. 0.5 60. → E_{\min} , pas, E_{\max}

Autre exemple avec pas variable :

Range
 -1. 0.1 10. 0.5 20. 1. 60.00 → E_{\min} , pas, E intermédiaire, pas, ...

Pour avoir un pas continûment variable (pas en k constant) mettre :

Rangel
 -1. 0.1 200. → E_{\min} , pas au niveau de Fermi, E_{\max}

Par défaut, les amplitudes et sections efficaces en sortie sont référencées par rapport au niveau de Fermi. Si on veut que l'échelle d'énergie soit celle du photon, mettre le mot clef :

Energpho

II-7) Mode diffusion multiple

Par défaut, le calcul est en différences finies. Si on veut fonctionner en diffusion multiple utiliser le mot clef :

Green

Le potentiel est alors automatiquement de type muffin-tin. Noter que ce mode de calcul est beaucoup plus rapide et qu'il faut donc le privilégier.

II-8) Type de Seuil

Par défaut le seuil est de type K. Dans le cas contraire introduire :

Edge → mot clef précédant le type de seuil (ou “seuil”)
 L1 → seuil (K, L1, L2, L3, M1 ...)

On peut faire dans un même calcul 2 seuils, de même (n,l) initial, c'est à dire les seuils L2 et L3 ou M2 et M3 ou M4 et M5 ... Dans ce cas écrire :

Edge
 L23 → seuils L2 et L3, ou M23, M45, N23, N45.

II-9) Développement multipolaire

Par défaut, seule la composante de la transition dipolaire électrique (E1E1) est calculée. Ceci est modifié par les mots clefs :

<i>Quadrupole</i>	→ calcul quadrupolaire électrique (E2E2 et E1E2)
<i>Octupole</i>	→ calcul octupolaire électrique (E1E3 et E3E3)
<i>Dipmag</i>	→ calcul dipolaire magnétique (E1M1) et (M1M1)
<i>E1E2</i>	→ calcul du E1E2
<i>E1E3</i>	→ calcul du E1E3
<i>E2E2</i>	→ calcul du E2E2
<i>E3E3</i>	→ calcul du E3E3
<i>E1M1</i>	→ calcul du E1M1
<i>M1M1</i>	→ calcul du M1M1
<i>No_E1E1</i>	→ ne calcule pas la composante dipolaire-dipolaire (E1E1)
<i>No_E2E2</i>	→ ne calcule pas la composante quadrupolaire-quadrupolaire (E2E2)
<i>No_E1E2</i>	→ ne calcule pas la composante d'interférence dipole-quadrupole
<i>No_E1E3</i>	→ ne calcule pas la composante d'interférence dipole-octupole
<i>Dip_rel</i>	→ pour tenir compte du terme de spin-orbite dans E1E1

II-10) Polarisation et dichroïsme

Par défaut le calcul est effectué selon 1, 2 ou 3 polarisations orthogonales en dipolaires (et jusqu'à six en quadrupolaires) suivant la symétrie. Les différentes polarisations étant choisies selon les axes d'une base interne au programme. Le résultat n'est donné que pour leur moyenne, (correspondant à un calcul sur poudre) dans les fichiers de sorties. Si on veut avoir le XANES suivant des orientations particulières de la polarisation et du vecteur d'onde (en quadrupolaire) ou si on veut faire du dichroïsme circulaire, il faut introduire le mot clef :

Polarize

Ainsi écrit, on aura en sortie toutes les polarisations, puis la moyenne en dernière colonne. Si on veut des polarisations particulières, il faut les écrire en dessous du mot clef :

Polarize

```
1.0 1.0 0.0
1.0 -1.0 0.0
0.0 0.0 1.0
```

Pour un calcul quadrupolaire, il faut aussi spécifier le vecteur d'onde :

Polarize

```
1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0
1.0 -1.0 0.0 0.0 0.0 1.0
0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0
```

Chaque ligne contient le vecteur polarisation, le vecteur d'onde. Si le vecteur d'onde est nul, cette polarisation est calculée en dipolaire.

Il est possible de faire la moyenne de différentes polarisations en ajoutant un nombre à la fin de la ligne correspondante qui sera le poids. Si au moins deux des poids sont non nuls, en sortie, on aura une colonne contenant la moyenne pondérée des diverses polarisations. Le poids peut être omis, il est alors considéré comme nul.

Polarize

```
1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1.
1.0 -1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1.
0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.
```

Si on veut avoir une polarisation circulaire, il suffit de mettre celle-ci nulle en entrée, suivi du vecteur d'onde:

Polarize

```
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
```

En sortie on aura les calculs en polarisation circulaire droite, puis circulaire gauche puis la différence. Dans cet exemple, les calculs correspondront aux polarisations $x+iy$ et $x-iy$.

Pour calculer la transmission à travers un échantillon d'une épaisseur spécifique et pour vérifier le changement de polarisation à travers l'échantillon, on doit définir une matrice d'absorption σ - π . Ceci se fait avec le mot clef :

Mat_polar

```
0. 0. 1. 1. 0. 0. → polarisation  $\sigma$  et vecteur d'onde
```

Voir aussi les mots clefs: “*Sample_thickness*”, “*Stokes*” et “*Stokes_name*” pour définir l'épaisseur de l'échantillon, la polarisation entrante et les angles de l'analyseur.

II-10) Dopage

Il est possible, en particulier pour un matériau cristallin de calculer l'absorption sur un élément dopant mis en substitution à la place d'un autre. Pour cela, il faut utiliser le mot clef « Doping », suivi du numéro atomique du dopant et de l'index de l'atome à substituer de la liste sous « Crystal » :

Doping

```
27 1 → substitution par du Cobalt de l'atome du premier site.
```

Le dopant est supposant à faible concentration, donc l'agrégat construit autour de lui est identique au cristal sans dopant. Les symétries sont par ailleurs conservées.

II-11) Récupération de la structure électronique d'un calcul précédant

Afin de gagner du temps de calcul, on peut récupérer la structure électronique des atomes absorbeurs d'un calcul précédant (se trouvant dans une sortie "fdmnes_out_bav.txt") et recalculer des polarisations différentes, demander le fichier densité avec le mot clef « Density », ou faire des calculs TDDFT ou Raman X, en incluant le mot clef "*Extract*" suivi du nom du fichier correspondant :

Extract

Sim/calcul_prec_bav

III- Diffusion inélastique non résonante des rayons X (NRIXS)

La diffusion inélastique non résonante des rayons X (NRIXS ou Raman X) est très proche du XANES. Le terme du premier ordre est équivalent à l'approximation dipolaire du XANES. On peut en avoir une simulation plus précise, dépendant de l'amplitude du moment de transfert \mathbf{q} , en utilisant le mot clef :

NRIXS

3. 4.5 9. → les différentes valeurs du module de \mathbf{q} exprimé en \AA^{-1}

Le fichier de sortie correspondant à ces résultats aura l'extension "_nrixs".

Quand on veut simuler une expérience faite sur un monocristal, il faut donner également la direction du vecteur \mathbf{q} . Ceci se fait en utilisant à la place de « NRIXS » le mot clef « NRIXS_mono », suivi ligne par ligne du module de \mathbf{q} puis de la direction de \mathbf{q} exprimé dans la base de la maille élémentaire. Ce vecteur direction n'a pas besoin d'être normalisé :

NRIXS_mono

3. 1. 0. 0. → module de \mathbf{q} , puis direction de \mathbf{q}

3. 1. 1. 1.

3. 1. 2. 2.5

3. → quand le vecteur direction n'est pas donné (ou est égal à (0,0,0)) cela

5. 1. 0. 0. correspond au cas du calcul de poudre, comme avec le mot clef « NRIXS »

5. 1. 1. 1.

Si on veut avoir en plus les résultats résolus en ℓ , nombre quantique de la fonction de Bessel associée au développement de $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ de l'opérateur de transition, écrire :

All_nrixs

Par défaut la valeur maximum de ℓ est 2. Pour changer cette valeur maximum, écrire :

Lmax_nrixs

3 → valeur du ℓ maximum.

IV- Diffraction anormale ou résonante

1) Réflexions et polarisation

Si on veut faire un calcul de diffraction anormale (ou résonante) (DAFS, DANES, RXS, RXD), il faut introduire le mot clef "DAFS" (ou "RXS") suivi des indices des faisceaux à calculer. L'orientation des vecteurs polarisations et d'onde peut être décrite de plusieurs façons. Si on est en polarisation σ - σ , σ - π , π - π ou π - σ , ou circulaire on peut mettre les indices 1, 2, 3, 4 ou 5 pour les polarisations respectivement σ , π , circulaire droite, circulaire gauche ou rectiligne dans une direction quelconque, en entrée puis en sortie. Ensuite on met l'angle azimutal qui forme le plan d'incidence avec un repère (I, J, Q) défini en dessous :

DAFS

0 0 2 1 2 45. \rightarrow indices de la réflexion, σ , π , azimut
 0 0 2 1 1 45. \rightarrow indices de la réflexion, σ , σ , azimut

Dans le cas d'une polarisation rectiligne, ni σ , ni π , mais avec un angle α , tel que $\alpha = 0^\circ$ quand la polarisation est σ et 90° quand la polarisation est π , il faut écrire :

DAFS

0 0 2 1 0. 5 10. 45. \rightarrow indices de la réflexion, sigma, angle, rectiligne, angle, azimut
 0 0 2 1 0. 5 -10 45.

Noter qu'il faut dans ce cas spécifier les 2 angles en entrée et en sortie, même si l'une des 2 est σ , π , ou circulaire. Quand elle est circulaire, l'angle écrit ne sera pas pris en compte.

Soient \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , les vecteurs de la maille élémentaire, $\mathbf{i}_a = \mathbf{a}/|\mathbf{a}|$, $\mathbf{i}_c = \mathbf{c}/|\mathbf{c}|$, et \mathbf{Q} le vecteur diffraction normalisé. On définit l'angle azimutal, φ , en utilisant la base (I, J, Q) telle que:

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \mathbf{Q} \times \mathbf{i}_c \times \mathbf{Q} / |\mathbf{i}_c \times \mathbf{Q}|, & \mathbf{J} &= \mathbf{Q} \times \mathbf{I} \\ \bar{\mathbf{J}} &= \bar{\mathbf{Q}} \times \bar{\mathbf{I}} \end{aligned}$$

Quand \mathbf{Q} est selon \mathbf{c} , \mathbf{i}_c est substitué par \mathbf{i}_a . On a alors en fonction de l'angle de Bragg θ_B les vecteurs d'onde entrant et sortant :

$$\begin{aligned} \vec{k}_i &= \cos \theta_B \cos \varphi \vec{\mathbf{I}} - \cos \theta_B \sin \varphi \vec{\mathbf{J}} - \sin \theta_B \vec{\mathbf{Q}}, \\ \vec{k}_s &= \cos \theta_B \cos \varphi \vec{\mathbf{I}} - \cos \theta_B \sin \varphi \vec{\mathbf{J}} + \sin \theta_B \vec{\mathbf{Q}}. \end{aligned}$$

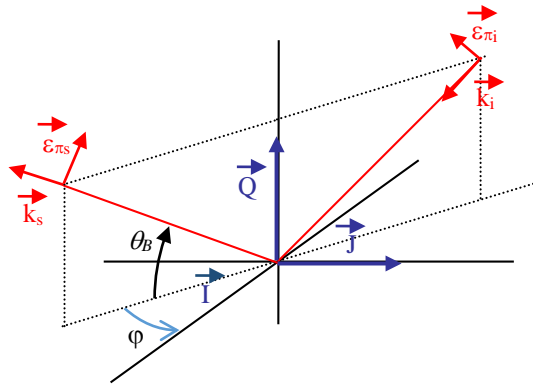
Pour les polarisations σ et π on a :

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon}_\sigma &= \sin \varphi \vec{\mathbf{I}} + \cos \varphi \vec{\mathbf{J}} \\ \vec{\epsilon}_{\pi i} &= \vec{k}_i \times \vec{\epsilon}_\sigma = \sin \theta_B \cos \varphi \vec{\mathbf{I}} - \sin \theta_B \sin \varphi \vec{\mathbf{J}} + \cos \theta_B \vec{\mathbf{Q}} \\ \vec{\epsilon}_{\pi s} &= \vec{k}_s \times \vec{\epsilon}_\sigma = -\sin \theta_B \cos \varphi \vec{\mathbf{I}} + \sin \theta_B \sin \varphi \vec{\mathbf{J}} + \cos \theta_B \vec{\mathbf{Q}} \end{aligned}$$

De cette façon φ augmente quand l'échantillon est tourné dans le sens trigonométrique. Par exemple, avec une maille orthogonale :

raie (h,0,0), $(I, J, Q) = (\mathbf{i}_c, -\mathbf{i}_b, \mathbf{i}_a)$
 1 1 0. \rightarrow correspond à σ - σ avec polarisation selon $-\mathbf{i}_b$.
 1 1 90. \rightarrow correspond à σ - σ avec polarisation selon \mathbf{i}_c .
 raie (0,0,l), $(I, J, Q) = (\mathbf{i}_a, \mathbf{i}_b, \mathbf{i}_c)$
 1 1 0. \rightarrow correspond à σ - σ avec polarisation selon \mathbf{i}_b .

1 1 90. → correspond à σ - σ avec polarisation selon \mathbf{i}_a .



Si on ne met pas l'angle, cela implique que l'on fait un scan en phi et toutes les amplitudes sont calculées pour tous les angles par pas de 2° . On a alors un fichier de sortie supplémentaire avec le suffixe "_scan.txt".

Il est aussi possible d'effectuer un scan de 360° par pas de 2° pour les polarisations rectilignes incidente ou sortantes. Pour cela, il faut écrire le chiffre 10 à la place de l'indication de sigma-pi :

DAFS

0 0 2 10 1 45. → polarisation entrante scannée
0 0 2 2 10 45. → polarisation sortante scannée

La première valeur (angle = 0°) correspond à la polarisation σ . 90° correspond à la polarisation π .

Il est aussi possible d'indiquer explicitement les directions de polarisation. Ceci peut être utile pour des utilisations particulières comme en photoémission. En cas de polarisation rectiligne on écrit alors :

DAFS

0 0 0 → indice réflexion
0. 0. 1. 0. 1. 0 → ϵ_i, k_i
0. 0. 1. 0.7071 0.7071 0. → ϵ_s, k_s

En cas de polarisation circulaire, elle est maintenant complexe :

DAFS

0 0 0 → indice réflexion
0.7071 0.7071 0. 0. 0. 0. 0. 1. 0. → ϵ_i, k_i ($\epsilon_{xr} \epsilon_{xi} \epsilon_{yr} \epsilon_{yi} \epsilon_{zr} \epsilon_{zi} k_{ix} k_{iy} k_{iz}$)
0.7071 -0.7071 0. 0. 0. 0. 0. 1. 0. → ϵ_s, k_s

Dans le cas où on ne veut pas de terme de phase entre atome, par exemple pour simuler de la photoémission, il suffit de mettre 0 0 0 comme indice de réflexion.

Il est possible de choisir n'importe quelle origine pour l'azimut. Pour cela il suffit de choisir un autre vecteur que \mathbf{i}_c pour définir les vecteurs de base \mathbf{I} et \mathbf{J} . Dans ce cas écrire :

Zero_azim

0. 1. 1. → Vecteur dans la base du cristal

Dans certains cas, en particulier en biologie, on a un très grand nombre de faisceaux expérimentaux. Il est alors plus simple de définir les spectres à calculer à partir des fichiers expérimentaux. Dans ce cas, donner les noms des fichiers contenant les spectres expérimentaux, la matrice définissant l'orientation de la polarisation incidente par rapport aux axes cristallins et pour chaque fichier l'angle de rotation du cristal. Il faut écrire :

DAFS_exp

11.231547	3.519121	-71.823997	→ matrice
12.573563	-170.027649	-6.364535	
-86.558281	-5.978752	-11.279972	
0.			→ angle pour premier fichier
MoFe/Refl_R5to2_1.txt			→ nom du premier fichier
10.			→ angle pour deuxième fichier
MoFe/Refl_R5to2_2.txt			→ nom du deuxième fichier...

Chaque fichier expérimental contient un certain nombre de spectres disposés en colonne selon le format :

-1 16 28 -1 20 18	→ (h,k,l) pour chaque réflexion (nombres entiers)
Energy D[-1,16,28] D[-1,20,18]	→ une ligne de commentaires
7080 -3.19 -7.96	→ énergie, intensité pour chaque réflexion
7100 9.75 16.65	

Il faut au moins un espace entre nombres, mais pas de séparateurs avec tabulations ou point-virgule... Le nombre de digit ou d'espaces entre nombres est libre.

Dans le cas d'un calcul avec DAFS_exp, par défaut, on calcule et compare aux spectres expérimentaux la valeur : $\sqrt{I_{\sigma\sigma}(Q) + I_{\sigma\pi}(Q)} - \sqrt{I_{\sigma\sigma}(-Q) + I_{\sigma\pi}(-Q)}$. Si on veut calculer et comparer d'autres termes reliée à l'intensité, écrire «DAFS_exp_type» avec en dessous un chiffre compris entre 1 et 4 :

DAFS_exp_type

1	→ $I_{\sigma\sigma}(Q) + I_{\sigma\pi}(Q)$
2	→ $\sqrt{I_{\sigma\sigma}(Q) + I_{\sigma\pi}(Q)}$
3	→ $I_{\sigma\sigma}(Q) + I_{\sigma\pi}(Q) - I_{\sigma\sigma}(-Q) - I_{\sigma\pi}(-Q)$
4	→ situation par défaut : $\sqrt{I_{\sigma\sigma}(Q) + I_{\sigma\pi}(Q)} - \sqrt{I_{\sigma\sigma}(-Q) + I_{\sigma\pi}(-Q)}$

Il est possible de calculer l'absorption (ou self absorption) correspondant aux polarisations incidentes et sortantes pour chaque réflexions. Il suffit de mettre le mot clef :

Self_abs

On a alors dans les fichiers de sortie, après chaque réflexion, 2 colonnes supplémentaires contenant les coefficients d'absorption linéaire. L'unité est le μm^{-1} . Ils contiennent, après convolution, en plus de l'absorption correspondant à l'atome et au seuil calculé, l'absorption venant des autres atomes et des autres seuils. En d'autres termes, l'absorption avant seuil est

non nulle. Ces données permettent de faire la correction d'absorption pour comparer aux spectres expérimentaux. Les spectres corrigés se trouvent après convolution dans les colonnes suivant les spectres non corrigés. Leurs noms commencent par 'Ic'.

On peut faire une correction plus sophistiquée qui tient compte de la biréfringence. Pour cela, mettre le mot clef :

Full_self_abs

Il est alors impératif de calculer toutes les réflexions selon les 4 polarisations $\sigma\sigma$, $\sigma\pi$, $\pi\sigma$ et $\pi\pi$ et dans cet ordre :

DAFS

2 0 0 1 1 0.

2 0 0 1 2 0.

2 0 0 2 1 0.

2 0 0 2 2 0.

En première approximation, cette correction est équivalente à *Self_abs*. Elle permet de prendre en compte la rotation de la polarisation quand l'onde électromagnétique se propage dans le milieu.

Noter que quand ce type de calcul a été fait, il est possible de calculer l'intensité des réflexions avec d'autres conditions de polarisation, circulaires ou quelconques en utilisant les paramètres de Stokes. Ceci se fait dans l'étape « convolution », voir donc ce chapitre.

Par défaut, le pas du scan azimutal est de 2°. Pour le modifier, utiliser :

Step_azim

0.5 → pas en degrés du scan azimutal

2) Diffusion magnétique non résonante

La diffusion magnétique non résonante est automatiquement prise en compte pour le DAFS. Celle-ci peut être atténuée, ou même annulée, à l'aide d'un facteur multiplicatif :

No_res_mag

0.8 → facteur d'atténuation

Un facteur d'atténuation supplémentaire peut être introduit pour la partie correspondant au moment orbitaire, c'est-à-dire au rapport $L/2S$ (et non L/S) :

No_res_mom

0.3 → facteur d'atténuation supplémentaire

Par défaut, ce facteur est fixé selon les règles de Hund puis multiplié par 0.2.

3) Temperature

Il est possible d'avoir un terme d'atténuation lié à l'agitation thermique selon le modèle de Debye. Dans ce cas, utiliser le mot clef :

Atom_B_iso

Il faut ensuite, introduire en 5^{ème} colonne après le mot clef *Crystal*, et à la suite de la position des atomes, le paramètre de Debye ($8\pi^2\langle u^2 \rangle$) en Å². Quand aucun nombre n'est donné, la valeur est supposée 0. En cas d'utilisation du mot clef « *Occupancy* » correspondant à l'utilisation de taux d'occupation, le paramètre de Debye et le taux d'occupation sont en 5^{ème} et 6^{ème} colonnes dans l'ordre dans lequel sont donnés les 2 mots clefs dans le fichier d'entrée.

Pour le même usage mais en utilisant le paramètre $\langle u^2 \rangle$ au lieu de $8\pi^2\langle u^2 \rangle$ utiliser:

Atom_U_iso

4) Taux d'occupation

De la même façon, on peut avoir un taux d'occupation sur chaque site. Dans ce cas, utiliser le mot clef :

Occupancy

Il faut ensuite, introduire en 5^{ème} colonne après le mot clef « *Crystal* », et à la suite de la position des atomes, la valeur correspondante comprise entre 0 et 1. En cas d'utilisation du mot clef « *Atom_B_iso* » ou « *Atom_U_iso* », voir juste au-dessus l'ordre dans lequel les nombres doivent être écrits.

5) Mots clefs commun avec SRXRD

« *DAFS_2D* » est un mot-clef qui permet de définir les réflexions et polarisations à l'aide des modes opératoires correspondant à un diffractomètre pouvant avoir jusqu'à 6 cercles. Il est décrit dans le chapitre SRXRD.

« *No_analyzer* » permet de calculer l'intensité des réflexions sans analyseur en sortie. Voir aussi le chapitre SRXRD.

V- Potentiel et magnétisme

1) Calcul relativiste

Par défaut les calculs sont non relativistes, sans spin-orbite et non magnétiques pour les états de valence et conduction (mais relativiste avec spin-orbite pour les états de cœur). En cas d'atomes lourds (mettons $Z > 36$), dans la structure, même s'ils ne sont pas absorbeurs, il est recommandé de faire un calcul relativiste avec le mot clef :

Relativism

Pour être encore plus précis, on a intérêt à partir de l'équation de Dirac qui contient l'interaction spin-orbite. Un tel calcul, pleinement relativiste s'obtient avec le mot clef :

Spinorbit

Noter que les calculs sont alors typiquement 4 à 8 fois plus longs et demandent 2 fois plus d'espace mémoire. Outre l'aspect relativiste, si la diffusion ou l'absorption dépendent du spin-orbite des états de valences ou de conduction, ce mot clef est indispensable. Un calcul polarisé en spin peut donc être fait en utilisant ce mot clef, plus les mots clefs "*Atom_conf*" ou "*Atom*" (voir un peu plus loin).

Avec le mot clef "*Spinorbit*", le calcul est automatiquement relativiste, pour un calcul non relativiste avec spin-orbite, mettre :

Nonrelat

2) Calculs polarisés en spin

Si on veut faire un calcul polarisé en spin, on peut utiliser le mot clef "*Spinorbit*" vu au-dessus, ou plus simplement quand la partie spin-orbite peut être négligée ce qui peut être le cas des seuils L₂₃, mais jamais des seuils K), on peut mettre le mot clef :

Magnetism

Si les potentiels polarisés sont issus de flapw, "*Spinorbit*" ou "*Magnetism*" doivent être avant le mot clef "*Flapw*". Quand le calcul n'est pas de type flapw, l'utilisation d'un des mots clefs "*Atom*" ou "*Atom_conf*" est alors indispensable pour définir une certaine configuration électronique différente pour les spins up et down. La population des orbitales doit être donnée pour chacun des spins en dédoublant les colonnes correspondantes.

Exemple du nickel métallique cfc :

Magnetism

Atom

```
28 2 3 2 5.0 4.0 4 0 0.5 0.5
```

Crystal

```

3.52387 3.52387 3.52387 90. 90. 90.
1 0.0 0.0 0.0
1 0.5 0.5 0.0
1 0.5 0.0 0.5
1 0.0 0.5 0.5

```

La configuration est $3d^9 4s^1$ avec 5 électrons 3d up et 4 électrons 3d down, 0.5 électron 4s up et 0.5 électron 4s down.

Dans le cas d'une structure antiferromagnétique, il faut mettre un signal négatif devant le type des atomes ayant la polarisation en spin inverse. Exemple :

Atom

```

23 2 3 2 2. 0. 4 1 0.5 0.5
8 0

```

Crystal

```

7.255 5.002 5.548 90.0 96.75 90.0
1 0.34380 0.00080 0.29910
1 0.65620 0.99920 0.70090
-1 0.84380 0.50080 0.79910
-1 0.15620 0.49920 0.20090
2 0.40700 0.84500 0.65200
2 0.09300 0.84500 0.34800

```

On peut aussi utiliser le mot clef « *Atom_conf* » qui permet de spécifier la configuration de seulement une partie des atomes :

Atom_conf

```

4 1 2 2 3 2 2. 0. 4 1 .5 .5 → nbr d'atomes ayant la configuration, puis indice de ces atomes
4 3 4 2 3 2 0. 2. 4 1 .5 .5 → puis nbr d'orb, puis n,l pop up, pop down pour chaque orbitale.

```

Crystal

```

7.255 5.002 5.548 90.0 96.75 90.0 / a, b, c, alfa, beta, gamma
23 0.34380 0.00080 0.29910 V8
23 0.65620 0.99920 0.70090 V6
23 0.84380 0.50080 0.79910 V4
23 0.15620 0.49920 0.20090 V5
8 0.40700 0.84500 0.65200 O 1 8f
8 0.09300 0.84500 0.34800 O 2 8f

```

3) Axe du spin

Par défaut l'axe des spins est selon la direction *c* du cristal ou *z* de la molécule sauf dans le cas d'un réseau trigonal où il est selon l'axe *c* de la maille hexagonale associée. Cet axe peut être orienté dans une direction quelconque (mais uniforme) :

Axe_spin

```

-0.08909 0. -0.15025 → défini en unité paramètre de maille

```

Une autre façon de spécifier cet axe est d'utiliser les angles d'Euler. Ceux-ci sont définis dans une base orthogonale telle que \mathbf{z} est le long de \mathbf{c} sauf en cas de symétrie trigonale ou \mathbf{z} est selon l'axe hexagonal. \mathbf{x} est selon $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ et \mathbf{y} est selon $\mathbf{z} \times \mathbf{x}$. Il faut alors écrire :

Ang_spin

45. 90. 0. → rotation autour de \mathbf{z} , puis autour de « nouveau \mathbf{y} », puis autour de « nouveau \mathbf{z} ». Dans ce cas l'axe de spin est selon (1,1,0) dans la base interne.

Remarquer qu'il est possible de définir des spins non colinéaires en utilisant des bases atomiques locales définies par les angles d'Euler. Ceci est fait sous les mots clefs « *crystal* » ou « *molecule* » devant chaque atome. Regarder au paragraphe sur les atomes non sphériques. Exemple :

Crystal

7.7400 7.7400 3.8400 90. 90. 90.

45. 90. ! spin axis along (1 1 0)

1 0.0 0.0 0.0

2 0.25 0.25 0.5

135. 90. ! spin axis along (-1 1 0)

1 0.5 0.0 0.0

2 0.75 0.25 0.5

315. 90. ! spin axis along (1 -1 0)

1 0.0 0.5 0.0

2 0.25 0.75 0.5

225. 90. ! spin axis along (-1 -1 0)

1 0.5 0.5 0.0

2 0.75 0.75 0.5

4) Calculs auto-cohérent

Par défaut, un cycle de calcul sur les états occupés est effectué pour déterminer le niveau de Fermi. Le calcul du XANES correspond au cycle 2, mais ce calcul reprend les potentiels initiaux. Pour éviter ce calcul du niveau de Fermi (non auto-cohérent), écrire :

No_Fermi

Pour effectuer un calcul auto-cohérent, mettre le mot clef :

SCF

Le calcul est alors réellement auto-cohérent. Le potentiel est recalculé à chaque itération. Le calcul final utilise le potentiel auto-cohérent. Par défaut la convolution utilisera comme énergie de coupure, le niveau de Fermi ainsi calculé.

En cas de calcul SCF, le rayon de l'agrégat pour l'auto-cohérence est le même que celui du XANES. Pour une simple évaluation de l'énergie de Fermi sans auto-cohérence, le rayon est pris comme étant le minimum entre 3.5 Å et le rayon du XANES. Dans les 2 cas, ce rayon peut être modifié par le mot clé :

R_self

3. → valeur du rayon de l'agrégat pour SCF et/ou calcul de l'énergie de Fermi.

En cas de calcul SCF, le nombre de cycle est au maximum de 30. Ce nombre peut être modifié par :

N_self

20

Le cycle n+1 est pris par interpolation entre les deux cycles précédents. Le poids initial du cycle courant est par défaut de 0.1. Ce poids diminue ou augmente, entre cette 4 fois et 0.25 fois cette valeur, suivant la qualité de la convergence. Pour modifier ce poids initial, utiliser :

P_self

0.05 → valeur du poids initial.

La convergence est considérée comme faite quand la variation de l'énergie total est inférieure à $N_a \times \Delta E_{conv}$, où N_a est le nombre d'atomes et ΔE_{conv} un critère fixé par défaut à 0.1 eV. Pour modifier ΔE_{conv} mettre :

Delta_E_conv

2. → Valeur de ΔE_{conv} .

Il peut arriver qu'au cours des cycles, quand le poids remonte jusqu'à 2 ou 4 fois la valeur de p_{self} , le calcul devienne instable (on le voit sur les populations des orbitales). On peut alors limiter cette remontée à une valeur donnée par le paramètre p_{self_max} :

P_self_max

0.05 → valeur du poids maximum. On a intérêt, quand utilisé à la mettre égal à p_{self} .

Par défaut, le calcul auto-cohérent est effectué sur un agrégat non excité. Le potentiel de l'absorbeur excité du XANES n'est pris en compte par différence qu'à la dernière étape pour les seuils K, L1, M1.... Si on veut effectuer le calcul auto-cohérent avec un absorbeur excité, mettre le mot clef :

SCF_exc

Si on veut faire un calcul auto-cohérent dans l'état excité sans écrantage, c'est-à-dire avec un agrégat chargé +1, en plus de SCF_EXC, il faut utiliser le mot clef « *Screening* » avec la valeur 0 (voir ce mot clef).

En cas de calcul magnétique, par défaut la polarisation en spin est conservée en amplitude. C'est-à-dire que les nombre totaux d'électrons up et down sont conservés (en cas d'antiferro, pour le total des atomes, les nombres d'électrons de spin majoritaires et spin minoritaires sont conservés). Pour que celle-ci soit libre (équivalent à versions antérieures au 7 Juin 2012), mettre le mot clef :

SCF_mag_free

Quand la convergence est difficile à atteindre, une procédure plus douce est obtenue avec :

SCF_smooth

5) Correction de Hubbard

Pour avoir une correction de Hubbard s'appliquant aux « orbitales de valence localisées », utiliser le mot clef "*Hubbard_z*" avec en dessous le numéro atomique et la valeur du paramètre de Hubbard (U-J) de l'espèce chimique correspondante.

Hubbard_z

23 5. → numéro atomique puis valeur en eV du paramètre de Hubbard
26 4.5 → en cas de 2 espèces chimiques avec une correction

Il peut y avoir une ou plusieurs espèces chimiques ayant cette correction de Hubbard. On peut aussi demander cette correction avec le mot clef :

Hubbard

5. 4.5 → valeur des paramètres de Hubbard dans l'ordre des types d'atomes

L'ordre des types d'atome est celui des espèces chimiques apparaissant sous les mots clefs "*Crystal*" ou "*Molecule*" ou sous "*Atom*" si utilisé. Le plus souvent il est aussi nécessaire de faire un calcul auto-cohérent. Remarquer que cette correction ne doit en principe être appliquée que pour des isolants.

6) Calculs TDDFT

Les calculs TDDFT sont effectués quand on utilise le mot clef:

TDDFT

Alors, un calcul mono-électronique (LSDA) est d'abord effectué suivi du cycle TDDFT. Durant ce cycle les différents seuils sont mélangés. Ceci peut être utile pour les seuils L₂₃ des éléments de transition 3d. Les calculs utilisent un noyau local avec sa partie coulombienne et sa partie d'échange-corrélation. Pour n'avoir que la partie coulombienne utiliser le mot-clef :

RPA

Le calcul en TDDFT implique une inversion de matrice de dimension proportionnelle au nombre d'harmoniques sphériques, caractérisé par un l maximum égal à l_{max}. En optique l_{max} = 2 pour Z < 21 et l_{max} = 3 dans les autres cas. Pour gagner du temps de calcul, en particulier en optique, il peut être utile de limiter celui-ci avec le mot clef :

Lmax_tddft

2 → valeur maximum de l pour cette partie du calcul

7) Contre-ion et couche de Helmholtz

Il est possible d'ajouter un potentiel simulant l'effet moyen de contre-ions dans le cas d'une molécule chargée plongée dans un solvant ou de la couche de Helmholtz dans le cas d'une interface électrochimique (dans le cas de la diffraction 2D, voir aussi le chapitre correspondant).

Ce potentiel a pour forme : $\Delta V = \frac{\sqrt{\pi}}{2} V_{helm} \operatorname{erf}\left(\frac{z-z_0}{\alpha \Delta_{helm}}\right) / \left(\frac{z-z_0}{\alpha \Delta_{helm}}\right)$, où z est la coordonnée radiale ou la coordonnée perpendiculaire à la surface, z_0 est la distance entre contre-ion (ou couche de Helmholtz) et l'atome le plus extérieur et Δ_{helm} est la largeur à mi-hauteur, avec $\alpha = 0.285925223$. L'extremum du potentiel vaut V_{helm} en $z = z_0$. En cas de calcul en différences finies, ce potentiel s'applique sur tous les points du maillage à l'intérieur de l'intervalle. Dans le cas des surfaces et pour $z < z_s$, où z_s est la position de l'atome de surface, un facteur multiplicatif $(z - z_b)/(z_s - z_b)$ s'applique pour éviter une modification du potentiel dans la partie bulk où z_b est la position de l'atome du bulk la plus proche de la surface. Tout ceci s'obtient avec :

Helmholtz

-10. 2. 3. $\rightarrow V_{helm}, z_0, \Delta_{helm}$ (en eV et Å)

Si Δ_{helm} est omis, on prend $\Delta_{helm} = 2z_0$ ce qui correspond à un potentiel ajouté sur l'atome extérieur de $\frac{1}{2}V_{helm}$. Alternativement, on peut utiliser pour $z \in [z_0 - \Delta_{helm}, z_0 + \Delta_{helm}]$ l'équation $\Delta V = \frac{1}{2}V_{helm} \left(1 + \cos\left(\pi \frac{z-z_0}{\Delta_{helm}}\right)\right)$ et $\Delta V = 0$ en dehors. Pour cela il faut utiliser :

Helm_cos

-10. 2. 4. $\rightarrow V_{helm}, z_0, \Delta_{helm}$ (en eV et Å)

La forme de ce potentiel est relativement inconnue à l'intérieur du matériau. Il est possible qu'un effet d'écrantage le diminue en valeur absolue. Pour $z < z_s$, la formule de la fonction erf est remplacée par des continuités paraboliques « *Helm_mix* » ou linéaires et « *Helm_lin* », la seconde étant la plus forte. Elles s'obtiennent par les mots clefs :

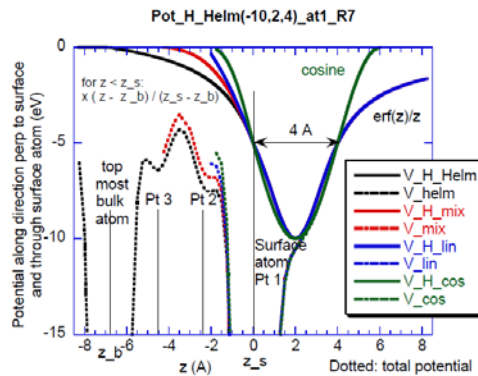
Helm_mix

-10. 2. 4. $\rightarrow V_{helm}, z_0, \Delta_{helm}$ (en eV et Å)

Helm_lin

-10. 2. 4. $\rightarrow V_{helm}, z_0, \Delta_{helm}$ (en eV et Å)

Dans le cas de la surface Pt(111), ces différentes options sont illustrées dans la figure ci-dessous.



8) Potentiel d'échange-corrélation

Par défaut les calculs sont faits avec le potentiel d'échange-corrélation d'Hedin, Lundqvist et Von Barth réel. Si on veut utiliser l'approximation Xalpha, il faut introduire le mot clef *Xalpha* suivi de la valeur du paramètre correspondant :

Xalpha

0.3333

→ valeur du paramètre Xalpha

Remarque : la valeur du paramètre Xalpha la plus proche des autres modèles est 2/3.

Dans le cas d'utilisation du potentiel d'échange-corrélation calculé par Wien2k, si on veut conserver ce potentiel indépendant de l'énergie mettre aussi le mot clef *xalpha* avec n'importe quelle valeur non nulle en dessous. Le potentiel ne sera pas Xalpha mais bien celui calculé par Wien2k.

Si on préfère utiliser le potentiel de Perdew et Wang mettre le mot clef :

Perdew

Ce potentiel sera alors utilisé avec la paramétrisation de Moruzzi, Janak et Williams mais en conservant la dépendance en énergie d'Hedin et Lundqvist.

9) Ecrantage

Par défaut, l'écrantage est de 1 électron sur la première orbitale de valence non pleine de l'absorbeur. Si on veut modifier cette valeur ou le numéro de l'orbitale, mettre le mot clef "*Screening*" suivi des nombres quantiques n et ℓ de l'orbitale de valence dans laquelle on va mettre cette charge et de sa valeur en nombre d'électron (de préférence inférieure à 1 !). Dans ce cas l'agrégat n'est plus obligatoirement neutre.

Screening

3 2 0.2

→ n et ℓ de l'orbitale de valence et écrantage

On peut aussi omettre les indices de l'orbitale. Dans ce cas, elle devient par défaut la première orbitale non pleine (ex : 3d pour le Fer) :

Screening

0.2

→ écrantage

En cas de calcul magnétique l'écrantage est par défaut égal à la moitié du total dans chacun des spins. Noter que le taux d'occupation qui en résulte ne peut dépasser 2 $\ell+1$ pour chacun des spins. Si c'est le cas l'excédent est reporté sur l'autre spin. Quoiqu'il en soit, on peut imposer un écrantage différemment polarisé en spin en écrivant simplement 2 nombres sous "*Screening*", éventuellement précédés de n et ℓ :

Screening

0.5 0.3

→ écrantage 0.5 up, 0.3 down

VI- Mots clefs sophistiqués

1) Calcul du recouvrement d'orbitales (liaisons chimiques)

Le recouvrement entre orbitales d'atomes voisins peut être obtenu par la mot clef :

COOP

1 2 4 → indices des atomes sélectionnés. Si pas d'indice, calcul des COOP seulement autour des atomes absorbeurs

Les atomes sélectionnés sont ceux autour desquels on recherche les premiers voisins jusqu'à, par défaut, à une distance égale à la somme des rayons atomiques. C'est entre ces couples d'atome que sont calculés les recouvrements d'orbitale.

Ils sont donnés par la formule, $n_{COOP} = S_{ab} \int \varphi_a(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, où S_{ab} est l'intégrale de recouvrement et a et b , 2 atomes voisins. n_{COOP} , positif ou négatif donnent les liaisons liantes ou anti-liantes. Les résultats sont dans des fichiers du type « _coop_n_m » où n et m sont les indices des 2 atomes voisins. La correspondance entre ces noms de fichiers et les atomes de la structure peut être trouvée dans le fichier "bav" en cherchant "File_coop_name". Le fichier contient en fonction de l'énergie, n_{COOP} total, suivi des $n_{COOP}(\ell_a, \ell_b)$, puis des $n_{COOP}(\ell_a, m_a, \ell_b, m_b)$.

On peut modifier la distance limite de recherche des voisins, pour aller chercher par exemple les seconds voisins avec le mot clef :

COOP_dist

3.1 → distance limite en Angström

Pour les calculs avec spin-orbite, la base en harmoniques des COOP est telle que l'axe z est celui de l'ensemble du cluster. Pour les calculs sans spin-orbite, la base est par défaut avec l'axe z selon la direction de la liaison entre les 2 atomes. Pour imposer, comme en spin-orbite, un axe z des COOP selon le z de l'ensemble du cluster de calcul utiliser le mot clef :

COOP_z_axis

2) Utilisation de densités électroniques atomiques de Clementi et Roetti

Par défaut, les densités électroniques atomiques sont calculées selon une procédure Hartree-Fock-Dirac. Si on préfère utiliser les bases de Clementi et Roetti il faut ajouter le mot clef :

Clementi

Noter que la base de Clementi n'existe que pour $Z < 55$. Si on utilise cette base les calculs auto-cohérents ainsi que l'évaluation automatique du niveau de Fermi deviennent impossibles (Le programme prend automatiquement l'option "No_Fermi").

3) Densités électroniques atomiques non sphériques

En cas de calcul en différences finies, il est possible de définir des densités électroniques atomiques non sphériques. Ceci est fait avec les mots clefs "*Atom_conf*" et "*Atom_nsph*". Pour chaque atome non sphérique on effectue un développement en harmoniques sphériques des orbitales à peupler. En pratique, on exprime un développement en (l,m) de chacune de ces orbitales avec en dernier le nombre d'électron qu'elle contient. On peut définir une base atomique locale ayant subi une rotation par rapport à la base générale en utilisant les angles d'Euler (voir mot clef "*Ang_spin*" pour la définition des angles d'Euler. Ces angles sont alors mis dans la ligne juste avant l'atome. Exemple :

Atom_conf

1 1 1 3 2 3.

Atom_nsph

1 1 1 ! nbr d'atome, indice d'atome, nombre d'orbitales

0. 0. 0. 0. 0. 0. 1. 0. 0. 1. → (l,m) dans l'ordre naturel, ici (l=2,m=0) est peuplé de 1 électron

Molecule

1.900 1.900 1.900 90. 90. 90. → a, b, c, α , β , γ
 0. 45. 0. → rotation de 45° autour de Oy
 23 0.0 0.0 0.0
 8 1.0 0.0 0.0
 8 -1.0 0.0 0.0
 8 0.0 1.0 0.0
 8 0.0 -1.0 0.0

Le programme ne tient pas compte de ces orbitales lors des calculs de symétrie. Il faut donc faire attention lorsqu'une telle orbitale réduit la symétrie du cristal ou de la molécule.

4) Charge de la maille ou de la molécule

La maille d'une cellule doit être neutre. Une molécule l'est également souvent. Un test est effectué dans le programme pour vérifier cette neutralité. Ce test peut être omis avec :

Chfree

5) Dilatation des orbitales

Il est possible de modifier les orbitales de valence des bases utilisées au-dessus en les dilatant ou les contractant. Ceci peut être particulièrement utile pour les matériaux ioniques, par exemple pour l'oxygène chargé 2⁻, où les bases atomiques sont calculées pour des atomes neutre. Pour ça, il faut introduire le mot clef "*Dilatorb*" puis pour chaque orbitale que l'on veut dilater, le type d'atome (numéro de la liste "*Atom*"), le numéro de l'orbitale de valence et le coefficient d'expansion. Dans le cas d'un atome absorbeur, ajouter les mêmes lignes mais avec un "0" en première colonne.

Dilatorb

3 1 0.3

0 1 0.3 → tous les atomes de ce type, y compris l'absorbeur sont dilatés

6) Origine du vecteur d'onde électronique

Par défaut l'origine du vecteur d'onde (et donc de l'énergie cinétique à l'extérieur de la sphère du calcul et le fond muffin-tin en cas de calcul muffin-tin) est pris comme étant le potentiel moyen entre l'atome absorbeur et sa première couronne de voisin en cas de calcul en green et sur les point en bordure de la sphère extérieure en cas de calcul en différences finies. On peut imposer la valeur de ce potentiel calculée à l'énergie de Fermi. La dépendance fonction de l'énergie cinétique du photoélectron est alors rajouté à ce terme. Mettre alors le mot clef :

V0imp

-11.5

→ valeur du potentiel moyen au niveau de Fermi.

7) Potentiel maximum

Pour un calcul effectué sur une molécule, le potentiel remonte vers zéro en s'éloignant des atomes. Si cette molécule n'est pas en phase gaz mais en solution ou dans un environnement relativement dense, cette remontée est artificielle. En cas de calcul en différences finies ceci amène au calcul d'état faussement liés et donc très étroits en énergie. Il peut être judicieux de donner une valeur maximum à ce potentiel pour éviter ce phénomène par le mot clef "*Vmax*", suivi de la valeur de ce potentiel maximum.

Vmax

-6.

8) Energie complexe

Il est possible d'utiliser une énergie complexe en cas de calcul en diffusion multiple (green). Pour ceci il faut spécifier la partie imaginaire (positive) sous la forme d'un tableau en fonction de l'énergie du photoélectron, sous le mot clef "*Eimag*":

Eimag

0. 0.5

10. 0.7

30. 3.

100. 6.

Si on peut se contenter d'un élargissement uniforme sur toute la gamme d'énergie, on peut omettre l'énergie du photoélectron et écrire simplement :

Eimag

0.1

→ valeur de l'élargissement (eV)

L'utilisation d'une petite valeur (0.1 eV) est parfois utile pour les calculs à basse énergie cinétique du photoélectron car les niveaux localisés (*4f* ou *3d*) peuvent être trop étroits en énergie et donc non correctement évalués. C'est encore plus vrai pour les calculs d'émission qui sont à énergie négative, par rapport au niveau de Fermi (voir le mot clef "XES"). Dans la mesure où cet élargissement est petit, il ne gêne pas la convolution ultérieure faite pour prendre en compte les élargissements du trou et des états finaux.

9) Rayon de l'agrégat pour la superposition du potentiel

Le potentiel à l'intérieur de la sphère de calcul, de rayon R_s , défini sous le mot clef "*radius*" est calculé par superposition. Pour éviter les effets de bord, les atomes pris en compte pour la superposition sont tous les atomes de la sphère de calcul plus une couronne extérieure. Par défaut cette couronne extérieure a 2.5 Å d'épaisseur définissant ainsi une nouvelle sphère de rayon $R_s + 2.5$. Si on veut un rayon plus grand (utile pour les oxydes) mettre le mot clef :

Rpotmax

15. → Rayon de l'agrégat pour la superposition en Angström

10) Approximation $\ell+1$ pour les règles de sélection

On peut faire l'approximation $\ell+1$ où seules les transitions obéissant à $\Delta \ell = +1$ sont autorisées (on néglige donc $\Delta \ell = -1$). Par exemple pour les seuils L_2 et L_3 , on ne transite que vers les états *d*. Pour ça, mettre le mot clef :

lplus1

De même si on ne veut que les états $\ell - 1$ mettre :

lminus1

11) Séries de Rydberg

On peut rajouter une sphère extérieure ayant un potentiel en $-1/r$ pour analyser les séries de Rydberg. Dans ce cas mettre le mot clef "Rydberg" :

Rydberg

12) Origine de l'agrégat

Par défaut l'origine de l'agrégat est ramenée sur l'atome absorbeur. Si on veut que l'origine soit telle qu'imposé par la structure moléculaire donnée en entrée mettre le mot clef :

Noncentre

Si on veut que le centre soit selon des coordonnées bien définies mettre :

Center

0. 0.25 1. → coordonnées en unité paramètre de maille du centre

Si on n'écrit rien sous "*Center*", le centre de l'agrégat est recherché automatiquement. Ce centre n'est pas forcément sur un atome :

Center

Si on veut que le centre soit placé au centre de l'agrégat formé seulement par les absorbeurs, mettre le mot clef :

Center_abs

Pour mettre le centre sur un axe parallèle à *c*, (utile pour les surfaces) mettre le mot clef :

Center_s

0.124 0.5 → coordonnées (x,y) en unité paramètre de maille de l'axe

13) Coupe du potentiel

Pour avoir en sortie une coupe du potentiel selon un plan ou une ligne sur la grille de points différences finies (ne fonctionne pas en diffusions multiples (Green)), écrire :

Trace

1 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 → n, a, b, c, p, q, r
 n = 1 : coupe selon la ligne de vecteur (a,b,c) passant par le point (p,q,r), en unité paramètres de maille
 n = 2 : coupe selon le plan $ax + by + cz = p$
 n = 3 : donne tous les points

14) Densité d'état atomique

Pour avoir la densité d'état résolue par harmonique et son intégrale sur l'énergie projetée sur l'atome central, mettre le mot clef :

Density

On a alors un nouveau fichier de sortie avec l'extension *_sd0.txt*. si l'atome absorbeur est excité ou *_sd1.txt* dans le cas contraire. Par défaut les densités d'état sont exprimées dans la base des harmoniques cubiques, c'est à dire: *s*, *px*, *py*, *pz*, dx^2-y^2 , dz^2 ... Pour les calculs magnétiques le développement est scindé entre les composantes "up" et "dn".

On peut préférer les harmoniques standard, dites tesserales (ou réelles). Dans ce cas pour $\ell=1$ et $\ell=2$, l'ordre des harmoniques est modifié. A partir de $\ell=3$ elles sont différentes et quand leurs noms ne correspondent pas à une simple expression, le nom de la colonne est remplacé par le conventionnel " (ℓ,m)". Pour cela, avec "*Density*", écrire aussi :

Harm_tess

Il peut être intéressant par exemple pour obtenir le moment orbitalaire d'utiliser les harmoniques complexes. Dans ce cas toutes les noms de colonnes sont du type " (ℓ, m) ". Pour cela utiliser le mot clef :

Density_comp

Remarque générale : Normalement pour un métal de transition, à la fin de la bande d , l'intégrale doit être proche de 10 (car il y a 10 électrons d !). A la fin d'une bande s ou p assez délocalisée, l'intégrale arrive rarement à 2 ou 6, car les électrons ne sont comptés qu'à l'intérieur de la sphère de rayon atomique R_{mstd} (voir sa valeur dans le fichier bav). Ces orbitales ayant un rayon relativement grand, on ne compte pas tout. Le calcul étant effectué dans le continuum, il faut aussi se rappeler que n n'est plus un bon nombre quantique, l'intégrale continue donc à augmenter indéfiniment avec l'énergie. A la fin d'une bande d (ou f) relativement localisée on arrive néanmoins à peu près à 10 (ou 14). Dans ce cas, on peut retrouver la valeur du niveau de Fermi nécessaire pour la convolution, en regardant à quelle énergie l'intégrale des états d contient le nombre d'électron d correspondant à la population attendue. Si l'intégrale n'arrive pas à 10 (ou 14), mais à une valeur nettement inférieure ou supérieure, ce peut être dû au fait que le calcul ne commence pas à suffisamment basse énergie (on rate alors le début de la bande) ou que le pas en énergie est trop grand. Il faut alors mettre un pas plus fin (allant jusqu'à 0.01 eV, voire moins pour les 4f). Une autre technique pour garder un pas, pas trop petit consiste à introduire un petit élargissement avec le mot clef "*Eimag*" (ceci ne fonctionne qu'en "Green").

On peut aussi avoir la densité complète de tous les atomes en mettant "*Density_all*" à la place de "*Density*". On a alors n fichiers de sorties avec les suffixes *_sdi.txt*, où " i " est le numéro de l'atome. La correspondance entre ces fichiers et les atomes du matériau peut être trouvée dans le fichier « bav » en y cherchant : "Output file name for the projected density of state".

Density_all**15) Tenseurs sphériques**

Pour avoir en sortie les tenseurs sphériques (en nombre d'électron) mettre le mot clef :

Spherical

On a alors des fichiers de sortie supplémentaire avec les extensions *_sph_atom1* pour les tenseurs atomiques et *_sph_xtal* pour les tenseurs du cristal. Si on utilise un tel fichier en entrée de la partie convolution, et avec le mot clef "*fprime*", on obtiendra les f' et f'' de chaque élément de tenseur de l'atome. Il y a aussi un fichier avec l'extension "*_sph_int.txt*" qui contient l'intégrale de ces tenseurs. Pour avoir aussi la contribution de chacune des composantes des tenseurs sphériques dans chaque réflexion et dans chaque polarisation XANES mettre à la place de "*spherical*" le mot clef :

Sphere_all

On a alors toute une série de fichiers de sorties avec les extensions *_sph_signal_xan.txt*, *_sph_signal_pol1.txt*, *_sph_signal_rxs1.txt* pour les contributions sur chacune des polarisations et réflexions. Le numéro après *rxs* ou *pol* indique le numéro de polarisation ou de réflexion.

16) Tenseurs cartésiens

Pour avoir les tenseurs cartésiens atomiques mettre le mot clef :

Cartesian

On a alors un fichier de sortie supplémentaire avec le suffixe *_car.txt*. On peut alors utiliser d'autres mot clef qui feront qu'à partir de ce fichier de sortie seront calculés les f' et f'' de chaque composante du tenseur. Pour cela il faudra mettre le mot clef "*fprime*" dans le fichier d'entrée.

17) Limite de la zone de calcul

Par défaut, en différences finies, le maillage est effectué dans une sphère allant jusqu'au dernier atome (défini comme étant le dernier atome à l'intérieure de la sphère de rayon "Radius") plus son rayon (environ 0.65 Å) + la distance inter point (0.25 Å par défaut). Pour pouvoir utiliser une zone plus grande mettre

Overad

1.2 → distance au-delà du dernier atome + son rayon à prendre en compte.

18) Déplacement de l'atome absorbeur

Pour déplacer l'atome absorbeur par rapport à sa description sous "*Molecule*" ou "*Crystal*" mettre :

Dpos

0.2 0.0 0.0 → vecteur déplacement en angström

19) Récupération des tenseurs d'un calcul précédent

Il est possible d'extraire les tenseurs d'un calcul précédent à condition que ceux-ci aient été stocké dans le fichier "*bav*". Pour ça, il faut lors d'un calcul précédent en avoir demandé l'écriture (avec "*check_coabs*" et le chiffre 2 en-dessous). Pour cela écrire :

Extract_ten

Sim/calcul_prec_bav

En cas de calculs avec des absorbeurs en position non équivalentes dont le nombre correspond au nombre de fichiers de sortie, on doit extraire les tenseurs de ces n fichiers différents s'il y a n absorbeurs non équivalents. Ceci est automatique. Cependant si on souhaite n'extraire que certains des absorbeurs, il faut spécifier lequel par le mot clef "*Absorber*" et en quel (ou en quelles) position, il se trouve dans le fichier *bav* par le mot clef "*Extractpos*" :

Absorber

4 8

Extractpos

2 3 → dans le fichier bav, les atomes prototypes 2 et 3 seront choisis dont les tenseurs seront affectés respectivement aux atomes 4 et 8 de la liste des atomes en entrée.

On peut effectuer une série de rotations du repère local. Ceci peut être utile en cas d'utilisation de tenseurs calculés dans une base différente. On peut effectuer 1, 2 ou 3 rotations autour des axes Oz, puis Ox puis Oy. Chaque rotation définit un nouveau repère local, point de départ de la rotation suivante. Pour ça écrire :

Rotsup

30. 0. 45. → rotation de 30° autour de Oz, 0° autour de Ox puis 45° autour de Oy.

On peut aussi utiliser les opérations de symétrie habituelles en utilisant les codes définis dans le manuel avec le mot clef "symsite". Dans ce cas, on utilise le mot clef "Extractsym" :

Absorber

4 8

Extractsym

1 25 → code 1 pour l'identité, 25 pour l'inversion.

En cas d'utilisation des mots clefs Extract ou Extract_ten, le fichier "bav" n'est pas créé sauf quand on utilise le mot clef "Check".

20) Décalage des spectres en énergie

Si on a une référence pour l'énergie de l'orbitale initiale, on peut la donner sous le mot clef "Epsii". Ceci provoquera un décalage du spectre égal à la différence entre cette énergie et la valeur calculée dans le programme. Il vaut mieux faire ce genre d'opérations à l'aide des paramètres de décalage lors de la convolution

Epsii

6253.1 → valeur positive en eV.

21) Spectres par atome

Si on veut connaître le signal venant de chaque atome équivalent, il faut ajouter le mot clef :

Allsite

On a alors en plus des fichiers de sortie habituels les fichiers de type *fdmnes_out_atom1.txt*, *fdmnes_out_atom2.txt*, etc... Les suffixes *_atom1*, *_atom2* désignent les atomes.

22) Utilisation des densités et potentiels venant de Wien2K

Si le potentiel est importé du calcul FLAPW de Wien2K, introduire le mot clef "*flapw*". Les mots clefs "*Crystal*" ou "*Molecule*" deviennent également inutiles. Ensuite doivent se trouver les noms des 5 fichiers de sortie de FLAPW en cas de calcul non polarisé en spin et 7 fichiers en cas de calcul polarisé.

| | |
|--------------------|--|
| Flapw | → nom des fichiers contenant les sorties FLAPW |
| <i>tio2.struct</i> | structure et symétrie |
| <i>tio2.vcoul</i> | potentiel coulombien |
| <i>tio2.r2v</i> | potentiel d'échange-corrélation |
| <i>tio2.clmsum</i> | densité électronique |
| <i>tio2.ti1s</i> | fonction d'onde initiale |

Dans le cas du calcul polarisé, le mot clef "*magnetism*" doit être avant *flapw* :

Magnetism

Flapw

| | |
|--------------------|--|
| <i>tio2.struct</i> | structure et symétrie |
| <i>tio2.vcoul</i> | potentiel coulombien |
| <i>tio2.r2v</i> | potentiel d'échange-corrélation spin up et spin down |
| <i>tio2.clmsum</i> | densité électronique totale |
| <i>tio2.clmup</i> | densité électronique des électrons de valence, spin up |
| <i>tio2.clmdn</i> | densité électronique des électrons de valence, spin down |
| <i>tio2.ti1s</i> | fonction d'onde initiale |

Le dernier fichier contient la fonction d'onde de l'état de cœur initial. Si on se contente de la fonction d'onde initiale calculée de façon interne au programme, on peut l'omettre. Il faut alors aussi substituer "*Flapw*" par "*Flapw_psi*".

Si on veut avoir un potentiel d'échange-corrélation dépendant de l'énergie, il faut rajouter le mot clef "*Hedin*".

Par défaut l'atome absorbeur est le premier dans la liste du fichier ".*struct*". Si on veut que ce soit le n^{ième} mettre le mot clef :

Absorber

n

Dans la version actuelle de wien2k en calculs magnétiques, le potentiel d'échange-corrélation en spin up et spin down est donné dans 2 différents fichiers. Dans ce cas, on doit utiliser le mot clef:

Flapw_n

| | |
|--------------------|--|
| <i>tio2.struct</i> | structure et symétrie |
| <i>tio2.vcoul</i> | potentiel coulombien |
| <i>tio2_up.r2v</i> | potentiel d'échange-corrélation spin up |
| <i>tio2_dn.r2v</i> | potentiel d'échange-corrélation spin up |
| <i>tio2.clmsum</i> | densité électronique totale |
| <i>tio2.clmup</i> | densité électronique des électrons de valence, spin up |

| | |
|-------------------|--|
| <i>tio2.clmdn</i> | densité électronique des électrons de valence, spin down |
| <i>tio2.ti1s</i> | fonction d'onde initiale |

quand on n'utilise pas l'orbitale de cœur créée par wien2k :

| | |
|-------------------------|--|
| <i>Flapw_n_p</i> | |
| <i>tio2.struct</i> | structure et symétrie |
| <i>tio2.vcoul</i> | potentiel coulombien |
| <i>tio2_up.r2v</i> | potentiel d'échange-corrélation spin up |
| <i>tio2_dn.r2v</i> | potentiel d'échange-corrélation spin up |
| <i>tio2.clmsum</i> | densité électronique totale |
| <i>tio2.clmup</i> | densité électronique des électrons de valence, spin up |
| <i>tio2.clmdn</i> | densité électronique des électrons de valence, spin down |

Remarquer qu'il est aussi parfois nécessaire d'augmenter le nombre de points dans le maillage radiale. La valeur à utiliser est alors donné dans un message d'erreur. Il faut alors utiliser le mot-clef *nrato*.

Nrato

950 → nouvelle valeur

23) Saut dans le fichier d'entrée

Il est possible de sauter une partie des informations du fichier d'entrée principal avec les mots clefs "*Jump*" et "*Endjump*". Tout ce qui est entre ces deux mots clefs n'est pas lu. Exemple :

Jump

Quadrupole
Spinorbite

Endjump → Les mots clefs "*Quadrupole*" et "*Spinorbite*" sont ignorés.

24) Commentaire

Il est possible d'introduire une ligne de commentaire qui sera recopié dans les fichiers de sortie. Il suffit d'écrire :

Comment

Iron K-edge in magnetite → ligne de commentaire

25) Signal atomique

Pour avoir en dernière colonne du fichier de sortie, le signal XANES atomique (sans les voisins), mettre le mot clef :

Xan_atom

26) Plusieurs atomes absorbeurs en un seul calcul

La structure électronique est calculée dans tous l'agrégat et donc dans tous les atomes se trouvant à l'intérieur. Il est donc en principe possible d'obtenir directement tous les spectres d'absorption en seulement un calcul. Cependant l'atome absorbeur est en principe « excité », devenant donc intrinsèquement différent des autres. Si on néglige cette différence, on peut donc avoir le calcul de tous les spectres d'absorption des atomes, équivalents et non équivalents par opération de symétrie, de même espèce chimiques en un seul calcul avec le mot clef :

One_run

Pour les seuils L_{23} et M_{45} , la configuration par défaut est telle que les absorbeurs sont calculés « non excité » et l'approche « *One_run* » est donc correcte. Il faut cependant faire attention à ce que tous les atomes absorbeurs soient dans la sphère de calcul. Dans ce contexte, l'utilisation des mots clefs « *Center* » ou « *Center_abs* » peut être utile.

27) Augmentation du L maximum d'écriture des DOS et COOP

Par défaut les pDOS et COOP sont données dans les fichiers de sorties jusqu'à :

$L = 1$ pour $Z \leq 18$,

$L = 2$ pour $19 \leq Z \leq 54$ et

$L = 3$ pour $Z \geq 55$.

Pour augmenter ces valeurs maximums de L, utiliser le mot-clef « *Lmax_DOSout* » :

Lmax_DOSout

2 ! valeur maximale qui remplace la valeur par défaut si elle est plus grande.

28) Optimisation de l'auto-consistance

Le calcul est effectué sur un agrégat et la symétrie des atomes correspond donc au groupe ponctuel de cet agrégat. Il est apparu qu'une convergence plus rapide est souvent obtenue, en imposant à chaque cycle de l'auto-consistance (SCF), que le potentiel de tous les atomes équivalents par symétrie du groupe d'espace, soient pris identiques. Le potentiel choisi étant parmi tous les atomes équivalents, celui qui est le plus proche du centre de l'agrégat, là où le calcul est supposé le meilleur.

Il apparaît cependant, en particulier pour des oxydes que ceci peut amener un battement en fonction du rayon de l'agrégat sur la valeur du niveau de Fermi obtenue. Ce phénomène peut être amélioré en gardant les potentiels identiques seulement pour les atomes équivalents du groupe d'espace. Ceci est obtenu par l'utilisation du mot-clef :

Full_atom

29) Energie des états de cœur

L'énergie des états de cœur (E_{core}) sont utilisés pour effectuer les décalages relatifs en énergies des spectres correspondants aux différents absorbeurs. Par défaut, ces énergies sont les énergies de Kohn-Sham, c'est-à-dire $E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle / \langle \varphi | \varphi \rangle$. Pour que cette énergie corresponde à l'énergie totale de l'état, utiliser le mot-clef :

Core_energy_tot

Noter que cette énergie ne correspond pas à l'énergie de seuil, car cette dernière prend également en compte la différence d'énergie totale de toutes les orbitales entre avant et après l'absorption du photon.

VII- Mots clefs techniques

Ce chapitre concerne les mots clefs qui ont essentiellement un intérêt technique pour les experts qui veulent faire certains tests.

1) Détails sur les calculs

Pour avoir des détails sur les calculs effectués dans chaque sous-programme :

Check

3 3 3 3 1 1 1 2 1 1
1 1 2

Jusqu'à 30 nombres peuvent être donnés. La correspondance entre numéro du nombre et routines (ou séquence de routines) est donnée par :

| | | | |
|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 1 : Lecture | 2 : Atom / Dirac | 3 : Symsite | 4 : Init-run |
| 5 : Agregat | 6 : Polarization | 7 : Atom_selec | 8 : Etafin |
| 9 : Reseau | 10 : Potato | 11 : Orbval | 12 : Pot0 |
| 13 : Potentiel | 14 : Enrgseuil | 15 : Ylm | 16 : Potex |
| 17 : | 18 : Sphere | 19 : Mat / MSM | 20 : Tenseur |
| 21 : Coabs | 22 : Tddft – sphere | 23 : Tddft – Kernel | 24 : Tddft - Chi_0 |
| 25 : Tddft – Chi | 26 : Hubbard | 27 : SCF | 28 : State |
| 30 : Convolution | | | |

Les valeurs peuvent aller de 0 à 4 pour avoir de plus en plus de détails.

Par défaut, on a 1 pour toutes les routines. On peut aussi mettre

| | |
|--------------------|--|
| <i>check_all</i> | → équivalent à mettre icheck = 3 pour tous les sous-programmes |
| <i>no_check</i> | → équivalent à mettre icheck = 0 pour tous les sous-programmes |
| <i>check_conv</i> | → équivalent à icheck = 3 pour tout ce qui concerne la convolution |
| <i>check_pot</i> | → équivalent à icheck = 3 pour tout ce qui concerne le potentiel |
| <i>check_mat</i> | → équivalent à icheck = 3 pour les matrices MSM ou FDM |
| <i>check_sph</i> | → équivalent à icheck = 3 pour la routine "sphere" |
| <i>check_coabs</i> | → équivalent à icheck = 3 pour la routine "coabs" |
| <i>check_tens</i> | → équivalent à icheck = 3 pour la routine "tenseur" |

check_mpi → en cas de calcul en parallèle, impression de fichiers n_bav pour les ordinateurs distants, n étant l'indice de l'ordinateur. Pas d'indice correspond à l'ordi central.

2) Symétrie

La symétrie ponctuelle est calculée automatiquement. Cependant, les utilisateurs experts peuvent l'imposer avec le mot clef :

Sym

2/m → coefficient de Schönflies ou table internationale de cristallographie. Attention que ces symétries ne sont prévues que dans les axes cristallographiques donnés en entrée.

3) Base du calcul

Par défaut la connexion au continuum est en base réelle (Neuman, Bessel). Pour utiliser une base complexe (Bessel, Hankel) mettre :

Basecomp

4) Atomes équivalents

Le programme calcule automatiquement le signal venant de la somme des atomes équivalents par symétrie. Il est cependant possible pour les utilisateurs experts de *fdmnes* d'imposer les relations de symétrie entre atomes et donc d'imposer cette sommation. Il faut pour cela utiliser le mot clef "*Symsite*". A la suite de ce mot clef on précise le nombre de groupes d'atomes (ou nombre d'atomes non équivalents), puis pour chacun d'eux, le nombre d'atomes équivalents suivi de la liste avec les symétries relatives au premier atome de la série puis le position des atomes en unité paramètre de maille. Les symétries sont décrites par un nombre entier allant de 1 à 64 dont la liste est donnée plus bas.

Symsite

3 ! nombre d'atomes non équivalents (ou nombre de groupes)

4 ! nombre d'atomes équivalents, groupe 1

1 0.2500 0.2500 0.2500

24 0.7500 0.7500 0.2500

23 0.7500 0.2500 0.7500

22 0.2500 0.7500 0.7500

4 ! nombre d'atomes équivalents, groupe 2

1 0.0000 0.0000 0.0000

22 0.0000 0.5000 0.5000

23 0.5000 0.0000 0.5000

24 0.5000 0.5000 0.0000

4 ! nombre d'atomes équivalents, groupe 3

1 0.5000 0.5000 0.5000

23 0.0000 0.5000 0.0000

22 0.5000 0.0000 0.0000

24 0.0000 0.0000 0.5000

Les indices négatifs correspondent à la même symétrie plus renversement du temps (dans le cas du magnétisme).

Codes de symétrie :

1: identité

6 : rot $2\pi/3$ autour de (-1,1,1)

7 : rot $4\pi/3$ autour de (-1,1,1)

2 : rot $2\pi/3$ autour de (1,1,1)

8 : rot $2\pi/3$ autour de (1,1,-1)

3 : rot $4\pi/3$ autour de (1,1,1)

9 : rot $4\pi/3$ autour de (1,1,-1)

4 : rot $2\pi/3$ autour de (1,-1,1)

5 : rot $4\pi/3$ autour de (1,-1,1)

10: rot $2\pi/2$ autour de (1,1,0)

- 11: rot $2\pi/2$ autour de (-1,1,0)
12: rot $2\pi/2$ autour de (1,0,1)
13: rot $2\pi/2$ autour de (-1,0,1)
14: rot $2\pi/2$ autour de (0,1,1)
15: rot $2\pi/2$ autour de (0,-1,1)
- 16: rot $2\pi/4$ autour de 0x
17: rot $2\pi/4$ autour de 0y
18: rot $2\pi/4$ autour de 0z
19: rot $-2\pi/4$ autour de 0x
20: rot $-2\pi/4$ autour de 0y
21: rot $-2\pi/4$ autour de 0z
- 22: rot $2\pi/2$ autour de 0x
23: rot $2\pi/2$ autour de 0y
24: rot $2\pi/2$ autour de 0z
- 25: inversion
- 26: rot $2\pi/4$ autour de 0x et inversion
27: rot $2\pi/4$ autour de 0y et inversion
28: rot $2\pi/4$ autour de 0z et inversion
29: rot $-2\pi/4$ autour de 0x et inversion
30: rot $-2\pi/4$ autour de 0y et inversion
31: rot $-2\pi/4$ autour de 0z et inversion
- 32: rot $2\pi/3$ autour de (1,1,1) et inversion
33: rot $4\pi/3$ autour de (1,1,1) et inversion
34: rot $2\pi/3$ autour de (1,-1,1) et inversion
35: rot $4\pi/3$ autour de (1,-1,1) et inversion
36: rot $2\pi/3$ autour de (-1,1,1) et inversion
- 37: rot $4\pi/3$ autour de (-1,1,1) et inversion
38: rot $2\pi/3$ autour de (1,1,-1) et inversion
39: rot $4\pi/3$ autour de (1,1,-1) et inversion
- 40: plan perpendiculaire à 0x
41: plan perpendiculaire à 0y
42: plan perpendiculaire à 0z
- 43: plan diagonal $y = z$ contenant 0x
44: plan diagonal $x = z$ contenant 0y
45: plan diagonal $x = y$ contenant 0z
46: plan diagonal $y = -z$ contenant 0x
47: plan diagonal $x = -z$ contenant 0y
48: plan diagonal $x = -y$ contenant 0z
- 49: rot $2\pi/3$ autour de 0z
50: rot $4\pi/3$ autour de 0z
51: rot $2\pi/6$ autour de 0z
52: rot $10\pi/6$ autour de 0z
53: rot $2\pi/3$ autour de 0z, axe négatif
54: rot $4\pi/3$ autour de 0z, axe négatif
55: rot $2\pi/6$ autour de 0z, axe négatif
56: rot $10\pi/6$ autour de 0z, axe négatif
- 57: plan à 30° contenant 0z
58: rot π autour de l'axe à 30° perp. à 0z
59: plan à 60° contenant 0z
60: rot π autour de l'axe à 60° perp. à 0z
61: plan à 120° contenant 0z
62: rot π autour de l'axe à 120° perp. à 0z
63: plan à 150° contenant 0z
64: rot π autour de l'axe à 150° perp. à 0z

5) Etats liés

Si on veut rendre positive l'énergie cinétique d'attaque à laquelle sont calculés les niveaux liés (en dessous du potentiel moyen), mettre le mot clef "*E_out_max*" suivi de l'énergie cinétique en eV :

E_out_max
0.05 0.5

La première valeur est pour le calcul de la diffusion atomique, la deuxième seulement utilisée en FDM est pour le calcul de la diffusion par l'agrégat. Les valeurs par défaut sont 0.2 et 1 eV respectivement.

6) Inversion de la matrice en mode diffusion multiple

Par défaut, on inverse la matrice $(\kappa^{-1} + i + G)$ où κ correspond à la normalisation Neuman-Bessel. Pour éviter des problèmes éventuels de convergence (non constatés jusqu'à présent), on peut préférer calculer $(1 + G\tau)^{-1}\tau$. Pour cela, utiliser le mot clef :

Normaltau

7) Potentiel muffin-tin

Si on veut imposer un potentiel de type muffin-tin (et sans overlap) même en différences finies introduire le mot clef :

Muffintin

8) Absorbeur excité ou non excité

Aux seuils K, L₁ et M₁ l'atome absorbeur est par défaut calculé « excité » avec un trou dans le niveau de départ et un électron en plus dans la première orbitale de valence non occupée. Pour effectuer un calcul avec un absorbeur non excité mettre :

Nonexc

L'atome absorbeur est dans son état initial avant absorption du photon.

Pour les autres seuils, par défaut, l'absorbeur est non excité. Pour le rendre excité, mettre le mot clef :

Excited

9) Modification des paramètres du maillage

Par défaut, le calcul en différences finies est à l'ordre 4 avec une distance inter point de 0.25 Å et des rayons de zone à symétrie sphérique sont de l'ordre de 0.65 Å (moins pour les éléments légers. Pour modifier l'une ou l'autre de ces valeurs mettre:

Rmt → Pour modifier le rayon muffin-tin
0.65

Iord → Pour modifier l'ordre du développement de Taylor
2

Adimp → Pour modifier la distance interpoint
0.20

Il est possible d'avoir une distance inter-point δ décroissante avec l'énergie. Ceci peut être utile en EXAFS, car une haute énergie cinétique du photoélectron nécessite des distances plus courtes, pour une même précision. Pour ça écrire :

Adimp

0.24 100. 0.20 250. 0.16 400. 0.12 500. 0.08

→ $\delta = 0.24$ jusqu'à 100 eV, $\delta = 0.2$ entre 100 et 250 eV,... $\delta = 0.08$ au-delà de 500 eV

Remarque : si on utilise plusieurs rayons de calculs, les valeurs d'énergies où δ change, peuvent être les mêmes que pour le rayon (voir mot clef « Radius »).

10) Développement en harmoniques sphériques

Un développement en harmoniques sphériques est effectué dans les atomes aussi bien en diffusion multiple (*Green*) qu'en différences finies (mais jusqu'à un rayon plus petit). La valeur maximum du second nombre quantique ℓ est calculée à partir de la formule $kR = \sqrt{\ell_{max}(\ell_{max} + 1)}$, où k est le vecteur d'onde du photoélectron et R le rayon muffin-tin (R_{mtg} dans le fichier bav) en unités atomiques. Par défaut, à cette valeur on ajoute 1. Pour fixer une valeur de ℓ_{max} indépendante de l'énergie, il suffit d'écrire :

Lmax → La valeur de ℓ_{max} est fixée à 3
3

Si on veut conserver la formule dépendant de l'énergie mais ajouter à cette valeur 1, 2 ou plus, il faut mettre un signe négatif devant ℓ :

Lmax → La valeur de ℓ_{max} est donnée par la formule plus 2.
-2

Quand l'énergie augmente la valeur de ℓ_{max} augmente. Par défaut le ℓ_{max} est plafonné à 2 pour $Z = 1$, à 2 pour $Z = 2$ puis à 4 pour $Z \leq 18$, puis à 5 pour $Z \leq 36$, puis à 6 pour $Z \leq 54$, puis à 7 pour $Z \leq 86$ et enfin à 8 au-delà. Pour s'affranchir de cette limitation, mettre le mot clef :

Lmaxfree

En cas de calcul en différences finies, la connexion à la sphère extérieure s'effectue de la même façon. La valeur du ℓ_{max} est obtenue par la même formule où R est maintenant la valeur du rayon de la sphère extérieure. Par défaut, on ajoute 5 à cette formule. Pour modifier ceci on procède comme pour les atomes, en remplaçant $Lmax$ par $Lmaxso$:

Lmaxso → Pour modifier la valeur maximum du second nombre quantique dans
15 la sphère extérieure. Mettre une valeur négative si on veut conserver la
formule dépendant de l'énergie.

Il est possible de mettre une valeur limite au ℓ_{max} de la sphère extérieure en écrivant :

Lmaxso_max

28 → valeur maximale

11) Rayon muffin-tin

Par défaut, le rayon muffin-tin est calculé pour avoir un saut de potentiel proche pour tous les atomes. Ce rayon est utilisé en diffusion multiple, pour l'évaluation de la densité électronique et pour la SCF. On peut le modifier par l'utilisation de divers mots clefs.

Si on veut que les rayons muffin-tin soient calculés selon la méthode de Norman, introduire le mot clef :

Norman

Par défaut, il y a un recouvrement des sphères muffin-tin de 10%. Si on veut le modifier mettre le mot clef "*Overlap*" suivi de la fraction de recouvrement :

Overlap

0.15 → 15% de recouvrement

Si on veut que le rayon soit déterminé par la valeur qu'il prend quand le potentiel atomique est égal au potentiel interstitiel, mettre "*Rmtv0*" suivi de la valeur de ce potentiel (qui remplace celui défini par le mot clef "*V0imp*") :

Rmtv0

-12.

Si on veut imposer les rayons atomiques des atomes à des valeurs spécifiques, on peut utiliser le mot-clef "*Rmtg_Z*" suivi du numéro atomique et du rayon en Angström, pour chaque espèce chimique que l'on veut spécifier, et ligne par ligne :

Rmtg_Z8 0.65 → Z=8, oxygen, *Rmtg* = 0.65 Å26 1.1 → Z=26, fer, *Rmtg* = 0.65 Å**12) Continuité du potentiel au rayon muffin-tin**

Pour limiter le saut en potentiel entre la zone interstitielle et les sphères muffin-tin par une interpolation linéaire sur le potentiel sur les derniers 10% du rayon mettre :

Supermuf**13) Charge atomique**

Le programme donne en sortie la charge intégrée se trouvant à l'intérieur de la sphère définie par son rayon. Si on veut avoir ce résultat pour un autre rayon indépendant mettre :

Rcharge → mot clef correspondant
 1.2 0.7 → valeur des rayons pour chaque type d'atome

Pour avoir ce même paramètre défini en fonction du numéro atomique, écrire :

Rcharge_Z → mot clef correspondant
 26 1.2 → numéro atomique puis valeur du rayon pour cette espèce chimique
 8 0.9

Dans les 2 cas, on n'est pas obligé de définir les rayons de tous les atomes. Les autres ont toujours une valeur définie par le programme.

Le code fourni aussi les charges intégrées jusqu'au rayon ionique. Ce rayon est tabulé dans FDMNES en fonction du numéro atomique des atomes. Pour choisir un autre rayon, utiliser le mot clef :

Rionic
 74 0.62 → numéro atomique puis valeur du rayon pour cette espèce chimique
 8 1.50

14) Longueur des lignes

Le nombre maximum de lignes dans un fichier à lire est limité à un maximum égal par défaut à 10001. Dans certains cas en diffraction résonnante notamment, ce nombre peut être insuffisant. Pour l'augmenter écrire :

Length_line
 20000 → nombre de colonnes maximum

15) Résolution en état initial

Les sorties sont données résolues en état initial uniquement si le calcul est magnétique. Pour un calcul non magnétique, on peut avoir la sortie néanmoins résolu en état initial à condition d'utiliser le mot clef :

Core_resolved

Il est possible alors dans l'étape convolution de sélectionner un de ces états.

16) Espace mémoire

Pour les matériaux faiblement symétriques, il faut être intéressant de gagner un peu d'espace mémoire. On fait alors une approximation (en fait bonne) sur le calcul du potentiel. Pour cela, mettre le mot clef suivant:

Memory_save

17) Rayon des orbitales de Dirac

Par défaut les orbitales atomiques, calculés en résolvant une équation Hartree-Fock-Dirac sphérique, jusqu'à un rayon de 20 u.a. = 10.58 Å. Dans certains cas très rares, ce rayon peut être insuffisant et un message d'erreur s'affiche, demandant d'augmenter ce rayon. Ceci se fait par l'utilisation de :

Ray_max_dirac

12.

→ valeur du nouveau rayon des orbitales atomiques en Å.

18) En-tête

Il est possible d'avoir une en-tête dans les fichiers de sortie donnant la version du code, la date et heure du calcul, ainsi que pour le calcul après convolution, les paramètres de celle-ci ainsi que l'énergie du seuil. Pour cela, mettre le mot clef :

Header

19) Format des fichiers de sortie

Les noms des colonnes pour les intensités diffractées et pour les sections efficaces d'absorption dépendant de la polarisation comportent des parenthèses. Certains logiciels de tracer de spectres ne sont pas adaptés à cette utilisation de parenthèses. Il est possible les remplacer par le caractère souligné '_' en utilisant le mot clef :

Python

C- Convolution

I – Introduction

Le programme *fdmnes* permet de faire:

1) la convolution par une lorentzienne des spectres d'absorption en éliminant les états occupés. Pour la diffraction anormale il effectue la sommation sur les états finaux inoccupés d'énergies différentes puis calcule l'intensité des réflexions.

2) une sommation pondérée entre diverses sorties de l'étape de calcul précédente. Cette sommation est accompagnée d'un éventuel décalage en énergie.

Cette étape du calcul peut être faite en même temps que la précédente en ajoutant seulement les mots clefs correspondants. Elle peut aussi être faite indépendamment en écrivant un autre fichier d'entrée qui ne contiendra que les mots clefs liés à la convolution. Voici un exemple:

| | |
|--------------------|--|
| Calculation | → Pour donner le nom des fichiers contenant les spectres |
| <i>g_rs43.txt</i> | → nom du fichier |
| Conv_out | → Pour donner le nom du fichier contenant les spectres convolués |
| <i>g_rs43_conv</i> | → nom du fichier de sortie (l'extension ".txt" n'est pas nécessaire) |
| Convolution | → mot clef pour spécifier une forme "arc tangente" pour la convolution |
| E_cut | → Energie de coupure par rapport au zéro du calcul. |
| <i>-5.5</i> | |

II- Mots clefs pour la convolution

1) Nom des fichiers

Le ou les fichiers d'entrée de la convolution sont les fichiers de sortie de l'étape précédente du calcul dont le nom ou les noms sont définis sous "*File_out*" (ou "Filout"). Quand la convolution est effectuée avec le calcul principal, il n'est pas nécessaire de spécifier ce nom. Dans le cas contraire il faut le ou les introduire avec le mot clef "*Calculation*":

| | |
|--------------------|--|
| Calculation | → Pour donner le nom des fichiers contenant les spectres |
| <i>g_rs43</i> | → nom du fichier |

Si le calcul principal contient plusieurs sites absorbeurs non-équivalents et donc a produit plusieurs fichiers du type "File_name_1", "File_name_2", ..., il n'est plus nécessaire de les spécifier tous. L'écriture du seul "File_name" est suffisante.

Ce n'est plus vrai dans l'exemple ci-dessous où on veut introduire des décalages en énergies, ou des poids, relatifs entre différents sites absorbeurs :

Calculation

| | |
|------------------|---------------------------|
| <i>Fe_rs64_1</i> | → nom du fichier 1 |
| 1.0 -0.2 | → poids, décalage (en eV) |
| <i>Fe_rs64_2</i> | → nom du fichier 2 |
| 1.0 0.2 | → poids, décalage |

Le poids s'applique sur les spectres XANES et sur les amplitudes de diffusion anormale. En cas de calcul DAFS, en seconde ligne des fichiers de sortie avant convolution se trouvent les termes de Thomson additionnés des composantes anormales des atomes non résonnants. Ceci permet de prendre en compte une configuration moyenne.

Le fichier de sortie de la convolution a par défaut le nom du fichier d'entrée avec pour suffixe "*_conv.txt*". On peut cependant imposer un nom de fichier de sortie avec le mot clef :

Conv_out

Fe_rs64_sum_conv → nom du fichier convolué

Pour définir un répertoire de travail particulier, écrire le mot clef "*Directory*" suivi par le nom du répertoire et en terminant par "/" :

Directory

C:/Documents and Settings/joly/Mes documents/xanes\Sim/V2O3/

Dans le cas où il y a plusieurs site d'absorbeurs, on peut avoir en plus de la convolution totale, les fichiers convolués de chacun des fichiers d'entrée. Pour cela mettre le mot clef :

All_conv

Avant le seuil, l'absorption est nulle. On peut tenir compte du fond venant des seuils de plus basse énergie de tous les éléments chimiques du matériau. Pour cela, mettre le mot clef :

Abs_before

2) Niveau de Fermi

Par défaut le zéro de calcul est mis sur le niveau de Fermi. Les états en dessous du niveau de Fermi sont occupés et lors de l'étape de la convolution la section efficace est mise à zéro pour tous les états d'énergie négative. Cependant, on peut modifier cette énergie de coupure par le mot clef :

E_cut

-2. → Energie de coupure par rapport au zéro du calcul.

Le niveau de coupure est en principe indépendant du décalage en énergie puisqu'en principe le décalage sert à simuler le décalage du niveau de cœur. Cependant si l'on veut l'appliquer après le décalage en énergie, il faut introduire le mot clef :

Dec

Il est aussi possible de mettre des niveaux de Fermi différents pour chaque fichier. Ceci se fait sous "*Calculation*", en mettant cette valeur en troisième colonne sous chaque nom :

| | |
|--------------------|--|
| Calculation | → Pour donner le nom des fichiers contenant les spectres |
| <i>Fe_rs64_1</i> | → nom du fichier 1 |
| 1.0 0.2 -2. | → poids, décalage, énergie de coupure |
| <i>Fe_rs64_2</i> | → nom du fichier 2 |
| 1.0 -0.2 -1.9 | → poids, décalage, énergie de coupure |

Le niveau de Fermi éventuellement spécifié dans "*E_cut*" n'est alors plus pris en compte.

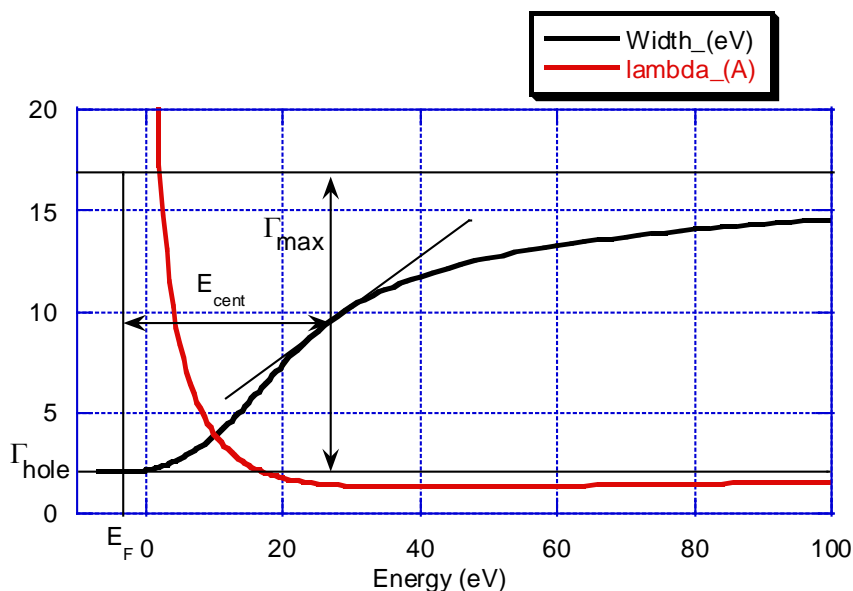
3) Largeur de convolution

La convolution à appliquer dépend de la largeur du niveau de cœur (Γ_{Hole}) et de la largeur des niveaux d'arrivée. Il y a plusieurs façons de décrire la largeur de convolution qui en résulte et qui dépendant de l'énergie. La première utilise une formule en arc tangente du type :

$$\Gamma = \Gamma_{Hole} + \Gamma_m \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_m}{E_{Larg}} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right)$$

avec: $e = \frac{E - E_F}{E_{cent}}$ où Γ_m , E_{cent} et E_{Larg} sont respectivement la largeur maximum (à haute

énergie) du niveau d'arrivée, le centre et la largeur de la fonction arc tangente. La pente au centre de l'arc tangente est Γ_m/E_{Larg} . La courbe typique est donnée ci-dessous.



Une telle convolution est introduite par le mot clef :

Convolution

Les valeurs de Γ_{Hole} sont obtenues par défaut à partir des tables de M. O. Krauze and J. H. Oliver, (*J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979)), cependant elle peuvent être imposée, en particulier pour simuler des mesures réalisés sous haute résolution par le mot clef:

Gamma_hole

2.05 → Largeur du niveau de cœur (Γ_{Hole}) en eV.

Pour avoir des valeurs différentes de Γ_{Hole} à un seuil double comme L₂₃, mettre 2 nombres à la suite :

Gamma_hole

1.5 1. → d'abord L₂ puis L₃

Les valeurs par défaut de E_{larg} , E_{cent} et Γ_m sont respectivement : 30, 30 et 15 eV. On peut les modifier avec les mots clefs :

Ecent

30. → E_{cent}

Elarg

30. → E_{larg}

Gamma_max

20. → Γ_m

Lors de la convolution, au cours de chaque intégration, c'est la largeur de l'énergie courante qui est choisie. On peut choisir plutôt la largeur du niveau d'arrivée correspondant à l'énergie du photon élastique. On intègre ainsi avec une largeur fixe. Ceci améliore les spectres XANES, l'autre méthode semblant créer un fond trop élevé dans le pré-seuil. Pour imposer néanmoins une largeur variable lors de l'intégration, mettre le mot clef :

Gamma_var

Il est aussi possible d'utiliser la formule de Seah-Dench pour calculer l'élargissement des niveaux d'arrivée. Dans ce cas, on a:

$$\Gamma = \frac{A\Gamma_m E_p}{\Gamma_m + AE_p} + \Gamma_{\text{Hole}}, \quad \lambda = \frac{1}{A\sqrt{E_p}} + \frac{\sqrt{E_p}}{\Gamma_m}, \quad \text{avec: } E_p = E - E_F.$$

Ceci est fait avec le mot clef :

Seah

1. 20. → A, Γ_m

La largeur peut aussi s'exprimer par un simple tableau avec le mot clef "table":

Table

0.0 1. → Energie ($E-E_F$) et élargissement $\Gamma(E-E_F)$
 10.0 1.5
 20.0 2.
 30.0 3.5
 100.0 5.

Si le mot clef "E_cut" est utilisé sans les mots clefs "Convolution" ou "Seah", la largeur de convolution est constante et égale à la largeur du niveau de cœur. Dans tous les cas, la forme

de la courbe de convolution est obtenue dans un fichier bav si la convolution est faite dans le même calcul que le calcul principal. Si la convolution est faite à part, pour obtenir un fichier bavard contenant cette courbe, mettre le mot clef :

Check_conv

Pour simuler la résolution expérimentale il est aussi possible de convoluer par une gaussienne. Cette convolution est effectuée après la convolution par la lorentzienne. Pour ceci, il faut écrire :

Gaussian → mot clef
l. → largeur de la gaussienne

4) Energie de départ

Pour avoir des spectres en sortie commençant à plus basse énergie mettre :

Estart
-8. → valeur de l'énergie minimale (eV)

5) Spectroscopie d'émission X

Avec le mot clef "XES", c'est le spectre d'émission X qui est calculé. Ceci consiste simplement à couper au-dessus du niveau de Fermi et non pas en dessous comme en XANES. L'élargissement de convolution est alors indépendant de l'énergie et fixée par défaut à la largeur du trou. Cette largeur peut être réduite par l'utilisation du mot clef "*Gamma_hole*". Remarquez qu'on aura eu intérêt de faire auparavant un calcul selon le mode "*Green*" avec un élargissement minimum (mot clef "*Eimag*") d'au moins 0.1 eV, tout ceci selon une gamme d'énergie adéquat pour l'émission, en particulier pour les transitions des états de valence vers les états de cœur où le calcul est plus précis.

XES

6) Atténuation due aux effets multiélectroniques

Dans une approche simple, l'effet multiélectronique peut être vu comme une simple atténuation de la section efficace d'absorption ou du terme résonant en diffraction. Cette atténuation, non prise en compte par défaut, peut être introduite par le mot clef "*S0_2*". Elle est de l'ordre de 0.8.

S0_2
0.8 → valeur de l'atténuation sur l'amplitude

Si on met $S0_2 = 0$, en diffraction, il ne reste que le terme non résonant.

7) Sélection de la transition depuis un état initial particulier

Les fichiers de sorties de fdmnes avant convolution contiennent les spectres par transition depuis chaque état initial s'ils sont magnétiques et par seuil dans le cas contraire. Il est possible d'effectuer la convolution sur une seule (ou quelques-unes) de ses composantes (en évitant ainsi leur totale sommation) avec le mot clef "*Selec_core*". L'ordre de ces états va de $j_z = -j$ à j ; par exemple pour un seuil L_3 : $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. Pour un seuil L_{23} , L_2 est avant L_3 . Pour un seuil K, l'état 1 ($j_z = -1/2$), est purement spin down et l'état 2 est purement spin up. Ceci permet de sonder donc séparément les états de spin.

Selec_core

1 2 → numeros des états de cœur sélectionnés.

8) Epaisseur d'échantillon

Quand le mot clef "*Mat_polar*" a été utilisé dans le calcul afin de calculer la transmission à travers un échantillon, son épaisseur doit être donnée μm^{-1} . Ceci est fait avec le mot clef :

Sample_thickness

100. → Sample thickness in μm^{-1}

Voir aussi ci-dessous les mots clefs "*Stokes*" et "*Stokes_name*", qui s'utilisent aussi en absorption quand le mot clef "*Mat_polar*" a été utilisé.

9) Désordre thermique

Il est possible de prendre en compte le désordre thermique en utilisant le modèle de Debye. Pour cela utiliser le mot-clef:

Abs_B_iso

0.72 → Paramètre de Debye ($8\pi^2\langle u^2 \rangle$) en \AA^2

Pour le même usage mais en utilisant comme paramètre $\langle u^2 \rangle$ au lieu de $8\pi^2\langle u^2 \rangle$ utiliser:

Abs_U_iso

0.01 → Paramètre de Debye ($\langle u^2 \rangle$) en \AA^2

Quand ces paramètres ont déjà été donnés pour le calcul principal (avec "*Atom_U_iso*" ou "*Atom_B_iso*"), ils sont remplacés dans cette partie du calcul par les nouveaux.

III- Mots clefs spécifiques à la diffraction résonante

1) Scan azimutal

En cas de scan azimutal il faut aussi donner le nom des fichiers d'entrée correspondants (de type *_scan.txt*) et éventuellement le nom du nouveau fichier de sortie. Ceci se met après le mot clef "*scan_file*":

Scan_file

Fe_rs64_01_scan

Scan_conv

Fe_rs64_scan_conv

→ nom du fichier de sortie contenant les scans convolués

Si la convolution est faite avec le même fichier d'entrée que l'entrée « principale », et que l'on veut aussi convoluer les fichiers scans, il n'est pas nécessaire de préciser le nom de ceux-ci puisqu'ils sont connus du programme. Il suffit alors de mettre le mot clef « *scan* » sans rien derrière :

Scan

Pour définir un répertoire de travail mettre le mot clef "*directory*" suivi du nom du répertoire avec à la fin le séparateur (/ ou \) :

2) Thomson

Pour ne pas tenir compte du terme de Thomson f_0 (comme si la raie était interdite) mettre:

Forbidden

Il peut être utile d'imposer une valeur particulière pour la somme des composantes non résonantes (de Thomson) et des termes anomaux des autres atomes. Ceci est par exemple le cas lors de taux d'occupation non égal à 1. C'est-à-dire de $\sum_a p_a (f_{0a} + f'_{0a} + if''_{0a}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_a)$, avec f'_{0a} et f''_{0a} considérés seulement pour les autres espèces chimiques et où p_a est le taux d'occupation du site a . Ces termes complexes constants dans toute la gamme d'énergie sont introduits à l'aide du mot clef :

Thomson

1.1670478E+02 1.0583769E+02 1.1477827E+02 -8.2670689E+01

Dans la seconde ligne se trouvent ces termes, ici pour 2 réflexions. Ils remplacent les valeurs calculées par le programme et se trouvant à la deuxième ligne des fichiers de sortie.

3) Obtenir f' et f''

Pour avoir les valeurs de f' et f'' , utiliser le mot clef :

Fprime

Dans le fichier de sortie, pour chaque réflexion, il y a alors 3 colonnes, f' , f'' puis intensité. L'intensité correspond à celle de la maille, f' et f'' sont pour un atome de la maille. f' contient aussi f_0 . Pour avoir seulement f' , mettre aussi le mot clef "*Forbidden*".

Il est aussi possible d'obtenir les f' et f'' atomique (mais dans le solide) sans calcul DAFS. Pour cela, le plus simple est d'effectuer le calcul principal avec le mot clef "*Spherical*". Dans une deuxième étape on convolue avec le mot clef "*Fprime*" le fichier de sortie correspondant : "..._sph_atom1".

Pour avoir les valeurs de f' et f'' atomique (atome isolé) :

Fprime_atom

Les valeurs de f' et f'' atomiques se trouvent alors dans le fichier de sortie « bav », éventuellement créé à ce moment-là si la convolution ne suit pas le calcul principal.

5) Corrections

Il est possible de faire une double correction d'absorption, correspondant à une mesure effectuée seulement au maximum de la "rocking curve" et donc non intégrée sur celle-ci. Pour cela, mettre le mot clef :

Double_cor

Cette correction n'est effective qu'en présence de "*Self_abs*" ou "*Full_self_abs*". Il y a alors dans les fichiers de sortie après convolution une troisième colonne commençant par 'Id' et qui contient l'intensité doublement corrigée.

Une autre correction est possible pour tenir compte d'une couche morte, ou désordonnée en surface, ne participant pas à la diffraction, mais atténuant le signal lors de sa traversée en entrée et sortie. Ceci est pris en compte par le mot clef :

Dead_layer

150 → épaisseur en Angström de la couche morte.

Cette correction s'effectue durant la partie convolution du calcul.

La correction d'absorption dépend des angles d'incidence et de sortie par rapport à la surface. Par défaut, on utilise l'approximation (assez bonne) de prendre les angles moyens. Pour avoir les angles exacts, il faut définir le plan de surface. Ceci se fait avec :

Surface_plane

1 2 0 → indices du plan de surface

III- Obtenir d'autres conditions de polarisation

On peut s'intéresser à des matériaux biréfringent ou avec pouvoir rotatoire soit en diffraction résonante soit en absorption en mode transmission et un plaçant après l'échantillon un analyseur sélectionnant une polarisation quelconque. On peut effectuer ce choix d'orientation de polariseur à l'étape de la convolution à condition que dans l'étape principale du calcul toutes les polarisations $\sigma\sigma$, $\sigma\pi$, $\pi\sigma$ et $\pi\pi$ aient été calculé (en mode absorption grâce au mot clef "Mat_polar").

Dans ce cas, pour obtenir les intensités correspondantes à des polarisations incidence circulaires droites et gauches, ajouter le mot clef :

Circular → ce mot clef est seulement applicable la diffraction résonante

On peut aussi obtenir l'intensité correspondant à n'importe quelles valeurs de paramètres de Stokes (S1= +/-1 sigma et pi, S2 diagonal, S3 = +1(-1) circulaire droite (gauche)) avec ou sans analyseur. Par exemple sans analyseur, on écrit:

Stokes

| | | | |
|---|------|-------|--------------|
| 0 | 0 | 1 | → S1, S2, S3 |
| 0 | 0 | -1 | |
| 0 | 0.31 | 0.95 | |
| 0 | 0.31 | -0.95 | |

Stokes

| | | | | | |
|---|---|---|----|----|--|
| 0 | 0 | 1 | 30 | 50 | → S1, S2, S3, angle de rotation et angle de Bragg de l'analyseur |
|---|---|---|----|----|--|

Si l'angle de Bragg de l'analyseur n'est pas spécifié, il est supposé parfait, c'est à dire égal à 45°:

Stokes

| | | | | |
|---|---|---|----|---|
| 0 | 0 | 1 | 30 | → S1, S2, S3, angle de rotation de l'analyseur (0 = σ , 90 = π) |
|---|---|---|----|---|

On peut alors spécifier le nom des colonnes dans le fichier de sortie pour faciliter l'identification de chaque condition de polarisation:

Stokes_name

| | |
|---------|----------------|
| no_name | → default name |
|---------|----------------|

no_name

| | |
|-----------|---|
| +00+31+95 | → name appearing in the first line, in the corresponding column |
|-----------|---|

+00+31-95

En absorption on peut séparer du signal total transmis, celui dû seulement à un effet de biréfringence et celui dû seulement à un effet de dichroïsme. Pour cela, mettre le mot clef :

Check_biref

On a alors pour chaque condition de polarisation 3 colonnes supplémentaires dans le fichier de sortie avec dans leurs noms « nB » pour « no birefringence », « nD » pour « no dichroism » et « nO » pour « no off-diagonal components ».

Pour obtenir la moyenne pondérée entre 2 jeux de spectres (J_a, J_b), donnant (I_a, I_b), en utilisant les formules: $I_a = wJ_a + (1 - w)J_b$ et $I_b = (1 - w)J_a + wJ_b$, utiliser le mot clef :

Weight_co

0.7 → poids

1 2 5 6 8 9 → couples de spectre (indice de la colonne du fichier de sortie , sans l'énergie) qu'il faut moyenner

La valeur par défaut du poids étant de 0.5, si c'est cette valeur qui doit être utilisée, il n'est alors pas obligatoire de l'écrire, ce qui donne :

Weight_co

1 2 5 6 8 9

IV- Convolution indépendante par une gaussienne

Indépendant de tout calcul, le programme fdmnes permet d'effectuer une simple convolution par une gaussienne d'un tableau de données contenant en première colonne une abscisse, puis un certain nombre de colonnes étant d'ordonnées. Toutes les colonnes doivent avoir le même nombre d'éléments. Ces données peuvent être de tout type, par exemple des spectres expérimentaux. Un certain nombre de ligne de texte peuvent précéder le tableau de données.

Le fichier d'entrée appelant une telle convolution est du type :

File_in → mot clef appelant le nom du fichier contenant les données à convoluer

File_name_data → nom du fichier

Conv_gaus → mot clef appelant la largeur de la gaussienne

2.5 → largeur, dans la même unité que l'abscisse se trouve en première colonne du fichier de données

File_out → mot clef appelant le nom du fichier de sortie, convolué

File_name_out_conv → nom du fichier

End

D- Optimisation des paramètres

Il est possible de comparer les calculs à des spectres expérimentaux à l'aide de facteurs de confiances ou distances métriques. La distance métrique pour comparer les spectres individuels théoriques ($f_{th}^{(i)}$) aux spectres expérimentaux ($f_{exp}^{(i)}$) est donnée par :

$$D_1^{(i)} = \frac{1}{2} \int \left| \frac{1}{c_{th}^i} f_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{c_{exp}^i} f_{exp}^{(i)}(e) \right| de,$$

avec le facteur de normalisation: $c = \int_{E_{min}}^{E_{max}} f(e) de$

Le R-facteur (ou facteur de confiance) est un facteur conventionnel (voir E. Zanazzi and F. Jona, Surf. Sci. 62, 61 (1977)) donné par :

$$R_X^{(i)} = \frac{\sum_e \left| c_i f_{th}^{(i)}(e) - f_{exp}^{(i)}(e) \right|^2}{\sum_e \left| f_{exp}^{(i)}(e) \right|^2}, \quad \text{avec } c_i \text{ tel que: } \frac{\partial R_X^{(i)}}{\partial c_i} = 0$$

Enfin pour les n spectres, on obtient les distances métriques et R facteur totaux avec:

$$D_1 = \sum_{i=1,n} p_i D_1^{(i)} \quad \text{et} \quad R_X = \left(\frac{3}{2n} + \frac{2}{3} \right) \sum_{i=1,n} p_i R_X^{(i)}$$

où les p_i sont les poids relatifs pour chaque spectre "i" donnés par : $p_i = \frac{E_{max}^{(i)} - E_{min}^{(i)}}{\sum_{j=1,n} E_{max}^{(j)} - E_{min}^{(j)}}$

Il est possible de faire varier certains paramètres afin d'optimiser l'accord entre expérience et calcul. Les résultats sont alors donnés dans une grille multi-dimensionnelle de paramètres. Les valeurs des métriques distances sont données dans un fichier de sortie spécial. Par défaut pour un calcul complet, il a le nom de la sortie conventionnelle de fdmnes avec en plus le suffixe *_fit.txt*. Pour un calcul commençant à la convolution, le nom par défaut est *fdmfit_out.txt*. Ce nom peut être modifié en utilisant un mot clef.

Pour effectuer tout ce travail, il faut ajouter certains mots clef :

| | |
|---|--|
| Experiment
<i>Nom_exp</i> | → Mot clef précédant le ou les noms des fichiers contenant les spectres expérimentaux |
| Gen_shift
<i>7108 7114 21</i> | → Décalage minimum et maximum en énergie entre le calcul et l'expérience et nombre de valeurs de la grille à tester. |
| Metric_out
<i>File_name_fit.txt</i> | → Nom du fichier de sortie contenant les valeurs des distances métriques |
| Parameter
<i>Par_Gamma_max</i>
<i>15. 25. 5</i> | → Mot clef précédant chaque groupe de paramètres corrélés
→ Mot clef pour désigner le paramètre Γ_m de la convolution
→ Première et dernière valeurs et nombre de valeurs |
| Parameter
<i>Par_Posx</i>
<i>-0.05 0.05 3 1</i>
<i>Par_Posy</i> | → Mot clef pour désigner le paramètre position selon x
→ Première et dernière valeurs, nombre de valeurs, et numéro de l'atome |

-0.05 0.05 3 1

Dans l'exemple au-dessus les paramètres Posx et Posy de l'atome 1 sont complètement corrélés. On déplace donc l'atome selon la diagonale.

Les paramètres possibles à optimiser sont :

Pour la convolution :

| | |
|-----------------------|---|
| <i>Par_ecent</i> | → Energie centrale de l'arc tangente |
| <i>Par_elarg</i> | → Energie d'élargissement de l'arc tangente |
| <i>Par_efermi</i> | → Energie de coupure |
| <i>Par_gamma_hole</i> | → Largeur du trou |
| <i>Par_gamma_max</i> | → Largeur maximale des niveaux d'arrivées |
| <i>Par_gauss</i> | → Largeur de la gaussienne |
| <i>Par_shift</i> | → Valeur du décalage en énergie |
| <i>Par_weight</i> | → Poids |
| <i>Par_weight_co</i> | → Poids pour la moyenne pondérée entre 2 groupes de spectres calculés |
| <i>Par_aseah</i> | → Valeur du premier paramètre de Seah-Dench |
| <i>Par_abs_u_iso</i> | → Valeur du déplacement moyen carré des atomes absorbeurs |

Pour le calcul des spectres :

| | |
|----------------------|--|
| <i>Par_a</i> | → Contraction ou dilatation du paramètre de maille a en % |
| <i>Par_b</i> | → Contraction ou dilatation du paramètre de maille b en % |
| <i>Par_c</i> | → Contraction ou dilatation du paramètre de maille c en % |
| <i>Par_abc</i> | → Contraction ou dilatation générale en % |
| <i>Par_anga</i> | → Valeur de l'angle de la maille α |
| <i>Par_angb</i> | → Valeur de l'angle de la maille β |
| <i>Par_angc</i> | → Valeur de l'angle de la maille γ |
| <i>Par_poporb</i> | → population d'une orbitale |
| <i>Par_posx</i> | → position selon x d'un atome |
| <i>Par_posy</i> | → position selon y d'un atome |
| <i>Par_posz</i> | → position selon z d'un atome |
| <i>Par_occup</i> | → taux d'occupation d'un atome |
| <i>Par_dposx</i> | → écart de la position selon x d'un atome par rapport à la position initiale |
| <i>Par_dposy</i> | → écart de la position selon y d'un atome par rapport à la position initiale |
| <i>Par_dposz</i> | → écart de la position selon z d'un atome par rapport à la position initiale |
| <i>Par_theta</i> | → position selon θ d'un atome en coordonnées sphériques |
| <i>Par_phi</i> | → position selon ϕ d'un atome en coordonnées cylindriques ou sphériques |
| <i>Par_v_helm</i> | → Potentiel de Helmholtz |
| <i>Par_delta_hel</i> | → Distance entre la couche de Helmholtz et le dernier plan atomique |
| <i>Par_width_hel</i> | → largeur de la couche de Helmholtz |

Sous chaque paramètre doit se trouver la première et la dernière valeur du paramètre suivi du nombre de valeurs. Sous les paramètres *Par_posx*, *Par_posy*, *Par_posz*, *Par_theta*, *Par_phi*, *Par_occup* doit se trouver en 4^{ème} position le numéro d'atome. Sous le paramètre *Par_poporb* doit se trouver en 4^{ème} position le numéro de l'orbitale compté dans l'ordre sous le mot clef "*Atom*" ou "*Atom_conf*". Sous les paramètres *Par_shift* et *Par_weight* doit se trouver en 4^{ème} position, le numéro de fichier où s'applique le paramètre.

Par exemple pour simuler un échange de charge entre 2 atomes (titane et oxygène), il faudra écrire :

Atom

22 2 3 2 2. 4 0 2. → Configuration initiale du titane : 3d²-4s²
 8 1 2 1 4. → Configuration initiale de l'oxygène : 2p⁴

Parameter**Par_poporb**

2. 0. 3 1 → la 1ère orbitale sous "Atom" (ou "Atom_conf") est la 3d du titane.

Par_poporb

4. 6. 3 3 → la 3ème orbitale sous "Atom" (ou "Atom_conf") est la 2p de l'oxygène.

Par défaut les distances métriques sont calculées sur toute la gamme d'énergie intersection entre les gammes d'énergie expérimentale et théorique. Il est cependant possible de couper les parties à basse ou haute énergie par les mots clefs :

Emin

-10 → Energie minimum pour tous les spectres

Emax

100. → Energie maximum pour tous les spectres

Il est possible d'avoir des valeurs différentes pour chaque spectre :

Emin

-10. -5. -20. -20. → Energie minimum pour chaque spectre

Emax

45. 100. 100. 100. → Energie maximum pour chaque spectre

Si l'énergie des spectres expérimentaux est en keV et non pas en eV, il suffit de mettre le mot clef :

Kev

Quand il y a plusieurs spectres à comparer simultanément, il faut que dans le calcul, ils se trouvent dans le même fichier de sortie. Il faut alors spécifier la colonne qui contient le spectre calculé et l'associer au bon fichier expérimental. Ceci est fait en ajoutant une ligne après chaque nom de fichier expérimental qui contiendra le numéro de la colonne. S'il y a 2 nombres, le premier est le numéro de la colonne du fichier expérimental, le second le numéro de colonne du fichier contenant le calcul. S'il n'y a aucun nombre, cela sous-entend que les spectres expérimentaux et théoriques sont en deuxième colonne, la première étant l'énergie. Exemple :

Experiment

→ Mot clef
 Nom_exp_1.txt → Nom du fichier contenant le 1^{er} spectre expérimental
 2 → Numéro de la colonne du fichier de sortie du calcul correspondant
 Nom_exp_2.txt → Nom du fichier contenant le 2^{ème} spectre expérimental
 3 → Numéro de la colonne du fichier de sortie du calcul correspondant
 Nom_exp_2.txt → Nom du fichier contenant le 3^{ème} spectre expérimental
 4 3 → Numéro des colonnes du fichier expérimental Nom_exp_2 puis du fichier contenant le calcul

Par défaut, 2 facteurs de confiance sont utilisés (D1 et Rx). Un troisième "Rxg" peut-être aussi calculé. Il est identique à Rx mais groupant les spectres à comparer en n groupes, tous les spectres à l'intérieur d'un même groupe ayant le même facteur de normalisation entre expérience et calcul. Dans le cas où il n'y a qu'un spectre, Rxg devient équivalent à Rx. Pour utiliser ce facteur de confiance, mettre le mot clef :

Rxg

1 2 3 ! Les spectres 1, 2 et 3 ont le même facteur de normalisation
 4 6 ! Les spectres 4 et 6 ont le même facteur de normalisation
 5 ! Le spectre a un facteur de normalisation indépendant

Les indices correspondent à l'ordre sous « experiment ».

Si rien n'est écrit sous Rxg, tous les spectres ont un facteur de normalisation commun.

Il est aussi possible d'effectuer une comparaison sans « fit ». Dans ce cas, il faut utiliser le mot clef « *File_met* ». Si celui-ci est suivi du nom des 2 fichiers, la comparaison est alors faite pour toutes les colonnes de ces fichiers (qui doivent être du même nombre) :

File_met

File_1_conv → nom du fichier 1
File_2_conv → nom du fichier 2

Les mots clefs "*Gen_shift*", ou "*Metric_out*" peuvent être utilisés avec "*File_met*" sans problème. Ce mot clef peut être utilisé tout seul, si les 2 fichiers demandés existent.

Si on veut comparer les diverses colonnes d'un fichier avec une série d'autres fichiers, il ne faut mettre qu'un nom de fichier sous "*File_met*" et utiliser en plus le mot clef "*Experiment*" comme décrit au-dessus. Par exemple :

File_met

File_conv → nom du fichier contenant plusieurs colonnes en plus de l'énergie

Experiment

→ Mot clef
Nom_exp_1.txt → Nom du fichier contenant le 1^{er} spectre expérimental
 2 → Numéro de la colonne du fichier *File_conv*
Nom_exp_2.txt → Nom du fichier contenant le 2^{ème} spectre expérimental
 3 → Numéro de la colonne du fichier *File_conv*
Nom_exp_2.txt → Nom du fichier contenant le 3^{ème} spectre expérimental
 4 3 → Numéro des colonnes du fichier expérimental *Nom_exp_2* puis du fichier *File_conv*

Quand les données expérimentales sont données en 3eme colonne avec les erreurs, le facteur de confiance Rx peut être calculé en pondérant chaque spectre (ou réflexion). Soit $K_h = 1/\sum_i e_{h,i}^2$, où i indice les points en énergie et h est une réflexion, la pondération donnée par $w_h = K_h/\sum_g K_g$ diminuera le poids des spectres avec grande erreur. Pour cela, utiliser le mot clef :

Error

E- Extraction des Scans et Spectres DAFS

Quand on réalise un calcul DAFS avec dépendance azimutale (scan), le fichier de sortie après convolution contient pour chaque réflexion demandée les intensités à tous les angles azimutaux et toutes les énergies. Il est généralement commandé d'extraire de ce très gros fichier des spectres à des azimuts donnés ou des courbes en fonction de l'angle azimutal à des énergies données. Ce module sert à ceci et contient typiquement les entrées suivantes :

!Indata file for FDMNES, Selection part

Selec_inp → mot clef pour le nom du fichier d'entrée (sortie de convolution)
xanout/fe3o4/2008_bland/cc_1221_1221_orig_1m10_scan_conv.txt

Selec_out → mot clef pour le nom du fichier de sortie
xanout/test/fe3o4_scan_selec_conv.txt

Energy → mot clef pour l'énergie sélectionné pour le scan
 4. → valeur de cette énergie en eV.

Reflection → Mot clef pour la sélection des réflexions
 2 5 6 9 → numéro de ces réflexions

End

C'est un scan azimutal qui sera extrait à l'énergie donnée sous le mot clef "*Energy*". Au contraire s'il n'y a pas le mot clef "*Energy*", on peut sélectionner le spectre qui sera extrait à l'azimut donnée sous le mot clef "*Azimuth*"

Azimuth
 30. → Valeur de l'azimut sélectionné

Il est possible d'avoir plusieurs réflexions à une énergie (ou une azimut). Il est aussi possible d'avoir plusieurs énergies pour une seule réflexion ou plusieurs angles azimutal pour une seule réflexion :

Energy
 4 7.5 → Energies sélectionnées pour les scans

Reflection
 2 → réflexion numéro 2 sélectionnée

ou :

Reflection
 2 → réflexion numéro 2 sélectionnée

Azimuth
 30. 60. 90. → Azimut sélectionné

Sans le mot clef "*Reflection*", toutes les réflexions sont données si on ne demande qu'une énergie ou qu'un angle azimutal.

F – Modification de la maille élémentaire

FDMNES contient un outil pour fabriquer la liste des atomes d'une maille sur-structure à partir de la liste des atomes d'une maille simple. Cela peut servir de base pour fabriquer la maille correspondant à un abaissement de symétrie ou à un ordre magnétique.

File_out → Fichier de sortie dans lequel se trouvera la maille de sur-structure
xanout/test_stand/mult_out

Mult_cell → Facteurs multiplicatifs selon a, b et c
 2 2 1 → Ici on construit la maille originelle (2a, 2b, c)

Atomic_nu → Numéro atomique correspondant aux types d'atome sous "*Unit_cell*"
 26 38 33

Unit_cell → Pour introduire la maille élémentaire originale
 3.92430 3.92430 12.36440 90. 90. 90. → a, b, c, α , β , γ
 1 0.50000 0.00000 0.25000 → liste de tous les atomes de la cellule élémentaire
 1 0.00000 0.50000 0.25000
 1 0.50000 0.00000 0.75000
 1 0.00000 0.50000 0.75000
 2 0.00000 0.00000 0.00000
 2 0.50000 0.50000 0.50000
 3 0.00000 0.00000 0.36000
 3 0.00000 0.00000 0.64000
 3 0.50000 0.50000 0.86000
 3 0.50000 0.50000 0.14000

La maille élémentaire originelle est introduite par le mot clef "*Unit_cell*" sous laquelle se trouve les paramètres de maille et angles, puis la liste de tous les atomes de la cellule élémentaire. En première colonne se trouve soit le numéro atomique, soit le numéro de type d'atome dont le numéro atomique est donné sous le mot clef "*Atomic_nu*".

Pour transformer une maille cubique en une maille hexagonale, telle que :
 (1,0,-1) nouvel axe x
 (-1,1,0) nouvel axe h,
 (1,1,1) nouvel axe z, utiliser le mot clef :

Cub_hexa

Pour un changement de base plus général, définir la matrice :

Mat_cul
 1 0 -1 → nouvel axe x
 -1 1 0 → nouvel axe y
 1 1 1 → nouvel axe z, avec cette matrice, la transformation est équivalente à "*Cub_hexa*"

G - FDMX User's guide

FDMX is an extension from J. Bourke and C. Chantler, University of Melbourne, Australia. When using it please cite:

Jay Daniel Bourke, Christopher Thomas Chantler and Yves Joly
"Extended X-ray Absorption Fine Structure Calculations Using the Finite Difference Method"
 J. Synchrotron Rad. **23**, 551-559 (2016).

FDMX is an enhanced approach to calculating both XANES and XAFS spectra using the finite difference method and the core routines of FDMNES. The easiest way to use FDMX is to simply include the keyword ***fdmx*** in your regular input file, and the code will automatically optimize computational parameters to ensure accuracy over a wide energy range. FDMX will process the spectrum to include thermal effects and electron/hole lifetimes, and add background absorption from more loosely bound electrons. The code is currently designed for use with K-edge calculations only, however most functionality will also work with other edges (note keywords for hole widths and background absorption). Additional (optional) controls for FDMX are possible with specific keywords.

As calculations using FDMX may take several hours, particularly for structures with few or no axes of symmetry, it is strongly recommended that you compile and run the code using the MUMPS libraries.

fdmx

Activates FDMX computation and optimization of parameters with respect to energy, allowing for accurate EXAFS spectra, and triggers the processing routine at the end of the calculation. When this keyword is used, *the Radius keyword is no longer required*.

fdmx_proc

Use to activate a post-processing routine from FDMX, implementing thermal, inelastic scattering, background, and other effects without explicitly calculating the absorption spectra. This requires an existing output file with absorption cross sections from a previous calculation.

E_cut

4.0 ! Val

Similar to the keyword for ***convolution*** in FDMNES, this will suppress transitions below the nominated Fermi level, expressed in eV. Some absorption will still be possible below this level due to the hole width and IMFP effects, and background absorption from other edges. **Use of this keyword is strongly recommended.**

Radius

8.3 100. 7. 250. 5. 400. 4. ! Val, En, Val ...

Allows the user to specify how the cluster radius changes with energy. By default when using *fdmx* procedure, the radius is set (as above) to 8.3 Å for energies up to 100 eV, then 7 Å for energies up to 250 eV, then 5 Å etcetera. Using a high or constant radius at high energies may

result in very long calculations, while low radii will cause XANES and XAFS structure to be missing.

adimp

0.24 0. 100. 0.20 250. 0.16 400. 0.12 500. 0.08 ! *Val, En, Val ...*

Allows the user to specify how the inter-point distance (grid density) changes with energy. By default, the inter-point distance is set (as above) to 0.25 Å for energies up to 0 eV, then 0.22 Å for energies up to 10 eV, then 0.18 Å etcetera. Using a high or constant inter-point distance at high energies may produce inaccurate results, while low values will lead to long calculations.

Gamma_hole

2.3 ! *Val*

By default, FDMX will include a core-hole relaxation based on K-shell tabulations from Scofield and Kostroun (Z=21-50) and “B” (Z=51-100)? Alternatively one may provide an explicit core-hole lifetime (in eV) with the keyword ***Gamma_hole*** or suppress this effect by using the keyword:

nohole

It is required that you use either ***Gamma_hole*** or ***nohole*** for calculations involving edges other than K.

IMFPin

imfpdatafile.txt ! *Filename*

By default, FDMX will include photoelectron lifetime broadening based on the electron inelastic mean free path (IMFP) of the absorbing material. For elements the IMFP values are tabulated from optical data model calculations, while for compounds they are estimated using the TPP-2M equation. Users may instead include their own IMFP values with the ***IMFPin*** keyword followed by a filename that contains IMFPs in the format:

En Val

where *En* is in eV and *Val* is in Å. Alternatively, IMFPs can be calculated directly from optical energy loss data (i.e. optical ELF), which may be obtained from band structure packages such as WIEN2k (in WIEN2k this data is obtainable using the *optic* routines and is output to a file named *case.eloss*). To use ELF data to compute the IMFP, use the keyword:

ELFin

elfdatafile.txt

where the data is formatted the same as for an IMFP input file, excepting that the values are unitless. The use of ***ELFin*** will overwrite other IMFP values up to the maximum energy of the ELF provided (or 120 eV, whichever is lower), after which default IMFP values will be used. By default, the IMFP is calculated from the ELF using a Lindhard (fast) representation of the

dielectric function. However, it is recommended that you use an additional keyword for a Mermin representation:

Mermin

1 ! Val

The number following the ***Mermin*** keyword specifies an iteration value, with 0 corresponding to a Lindhard representation, 1 to a standard Mermin representation (recommended), and higher values to successive iterations of a self-consistent Mermin model. This calculation may take some hours, and iteration values higher than 3 will not normally be useful for XAFS. For more information see Bourke & Chantler, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 314 (2015).

Use of the ***ELFin*** keyword will generate an additional output file with the extension _ELF.txt containing the energy- and momentum-dependent ELF of the system. Use of ***Mermin*** without ***ELFin*** will produce no effect.

noIMFP

Use to omit the effects of photoelectron lifetime, and hence represent an infinite IMFP.

Tmeas

298 ! Val

Use to define the temperature, in Kelvin, at which the absorption is being calculated. This value will affect the Debye-Waller Factor, and is set to 0 by default.

TDebye

345 ! Val

Use to define a Debye temperature (in Kelvin). This is strongly recommended for compound structures.

DWfactor

0.13 ! Val

Use to define an effective Debye-Waller factor (in Å). By default, this will otherwise be calculated based on the dominant oscillators contributing to the high energy XAFS spectrum.

noDW

Use to omit thermal effects – effectively a zero Debye-Waller factor.

noBG

By default, FDMX will include background absorption from more loosely bound electrons (i.e. L, M edges etc). Use this keyword to omit such contributions. Note that the background absorption currently only works properly for K-edge calculations, and therefore for other edges this keyword is required.

For comparison with experimental data, it is useful to define an extra function to address the edge jump discrepancy (triangle effect). This function comes in two flavours, and is implemented by the following relation:

$$\mu_0(E) \rightarrow \mu_0(E)(1 + f(E))$$

where μ_0 is the atomic (or atom-like) background absorption.

Victoreen

0.8 0.4 ! Val A, Val B

Adds a background function from the Victoreen Equation with A and B parameters following:

$$f(E) = A \left(\frac{E_0^3}{E^3} \right) + B \left(\frac{E_0^4}{E^4} \right)$$

This applies to all energies above the absorption edge E_0 . $A+B$ provides the relative edge jump correction, while A/B controls the rate of decay.

Expntl

0.1 100. ! Val A, Val B

Adds a background function of an exponential form with A and B parameters following:

$$f(E) = A e^{-\frac{(E-E_0)}{B}}$$

This applies to all energies above the absorption edge E_0 . A provides the relative edge jump correction, while B controls the rate of decay.

cm2g

Output results in units of cm^2/g instead of Mbarn.

H – Diffraction 2D

FDMNES peut simuler les expériences de diffraction résonante 2D. Les sorties correspondantes sont des réflexions (h,k,l) avec des indices non entiers. Les tiges de troncature à une certaine énergie et les spectres en certains points des tiges de troncature peuvent être calculés.

1) Description de la structure de la surface

La surface est supposée perpendiculaire au plan (a,b) . La cellule unitaire doit donc parfois être spécialement écrite. Noter que c n'est pas nécessairement perpendiculaire à la surface. La surface à simuler doit contenir un certain nombre de plan atomiques que l'on appelle « surface », et le plus souvent, un substrat pris comme un cristal semi-infini que l'on appelle « bulk ».

Le substrat est pris en compte avec le mot clef :

Bulk ! Structure du substrat
 8.1724 8.1724 4.0862 90. 90. 90. = $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
 47 0.0 0.0 0.0 ! Z, x, y, z
 47 0.5 0.5 0.0
 47 0.5 0.0 0.5
 47 0.0 0.5 0.5

Par-dessus le « bulk » les plans atomiques de surfaces sont introduits avec le mot clef « Surface » :

Surface
 8.1724 8.1724 4.0862 90. 90. 90. ! $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
 27 0.0 0.5 0.2 ! Z, x, y, z,

Noter que les paramètres de maille de la surface et du bulk ne sont pas nécessairement les mêmes. La distance entre le dernier plan atomique du bulk et le premier plan de la surface est donné par la valeur z (4ème colonne) la plus petite des atomes de surface. Ceci peut être changé en utilisant le mot clef "*Surface_shift*" suivi de cette distance :

Surface_shift
 1.25 → distance en (Å)

Pour effectuer un décalage dans les 3 directions, on écrit :

Surface_shift
 0 0.23 1.25 → décalages selon a et b et distance entre bulk et surface (Å)

Quand il y a de nombreux plans atomiques de surface, il peut être économique de les considérer comme un film, de structure de type « volumique » sur quelques mailles unitaires.

Dans un tel film, les facteurs de forme sont calculés comme dans un matériau 3D. A cette fin, on utilise le mot clef « Film » :

Film → Etablit une simulation sur un film 2D, suivi par la description de la maille
 8.1724 8.1724 4.0862 90. 90. 90. = *a, b, c, alpha, beta, gamma*
 47 0.0 0.0 0.0 ! *Z, x, y, z*

Par défaut, le film aura pour épaisseur la valeur du paramètre de maille « *c* » éventuellement multiplié par le cosinus de l'angle de *c* par rapport au plan de base. On peut avoir une épaisseur choisie en répétant périodiquement la maille selon *c* avec le mot clef "*Film_thickness*" suivi de sa valeur en Angström (non nécessairement égale à un nombre entier de maille):

Film_thickness
 75

La distance entre le plan atomique supérieur du substrat et le premier plan du film est par défaut égal à 0. Ceci peut et doit être modifié par le mot clef :

Film_shift
 3.5 → *z* si un seul nombre est donné (en Angström). *z* est perpendiculaire à la surface, orienté vers l'extérieur

Film_shift
 0. 0. 3.5 → *x, y, z* tous en Angström. *x* et *y* sont selon *a* et *b*

Film_shift
 0. 0. 3.5 45. ! *x, y, z, angle* (si 4 nombres sont donnés)

L'angle en degrés est l'angle entre les axes *a* du film et du substrat. Ceci peut être utile par exemple en cas de croissance épitaxiale avec l'axe *a* du film correspondant à la diagonale (*a,b*) du substrat.

Par défaut, l'atome du bas du film, au-dessus du substrat est celui défini par le plus bas *z* sous le mot clef "*Crystal*". Ceci peut être changé en définissant un nouveau zéro, en unité réduite. Les atomes avec *z* inférieur à cette valeur sont simplement décalés de +1.

Film_zero
 0.249 → L'atome du bas sera le premier avec *z* >= 0.249. L'empilement est alors comme d'habitude.

Noter que le mot clef "*Spgroup*" peut être utilisé pour un film, mais pas pour les descriptions de "*Surface*" et "*Interface*" vu en-dessous. Il est possible de n'utiliser qu'un film et un bulk. Pour améliorer la description, il est possible d'ajouter quelques plans de surface par-dessus le film comme on l'avait fait quand ils étaient directement sur le bulk. A cette fin, on utilise le mot clef "*Surface*" comme il a été décrit au-dessus. S'il y a aussi un film, le code comprend automatiquement que la surface est sur le film, et le film sur le bulk.

Il est aussi possible de considérer un interface entre le bulk et le film. Ceci est fait avec le même format qu'avec la surface, le film ou le bulk, mais avec le mot-clef :

Interface

8.1724 8.1724 4.122 90. 90. 90. = a, b, c, alpha, beta, gamma
 26 0.0 0.0 0.0

....

La distance bulk-interface est donnée de la même façon qu'entre surface et bulk mais avec le mot clef :

Inter_shift

1.26

Une couche de protection peut venir par-dessus le film, ou la surface :

Cap_layer

2.8837228875 2.8837228875 7.0636496 90. 90. 120.
 79 0. 0. 0. 1. ! La dernière valeur est le taux d'occupation
 79 0.6666666667 0.3333333333 0.3333333333 1.
 79 0.3333333333 0.6666666667 0.6666666667 1.

Cap_thickness

17.1

Un désordre de type Debye en Angström peut être pris en compte avec "Cap_B_iso" ou "Cap_U_iso". Ce désordre est le même pour tous les atomes de cette couche :

Cap_B_iso

80.0 $\rightarrow = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ en Å²

Cap_U_iso

1.0 $\rightarrow = \langle u^2 \rangle$ en Å²

Par défaut la distance entre film et couche est égale à la somme des rayons atomiques. On peut le modifier avec :

Cap_shift

3.0

Les rugosités du « bulk » ou de l'interface bulk/film, du film ou de l'interface film/cap layer et de la cap layer peuvent être prises en compte. Elles sont décrites par la fonction $0.5 \operatorname{erfc}(z - z_0/\sqrt{2}R)$, où z_0 est l'origine prise à la moitié de la distance inter-plan au-dessus du dernier plan atomique. Ceci est pris en compte avec les mots clefs :

Bulk_roughness

1.5 $\rightarrow R$

\rightarrow rugosité à la surface du bulk ou à l'interface bulk/film

Film_roughness

4.

\rightarrow rugosité à la surface du film ou à l'interface film/cap layer

Cap_roughness

\rightarrow rugosité à la surface de la cap layer

17.1

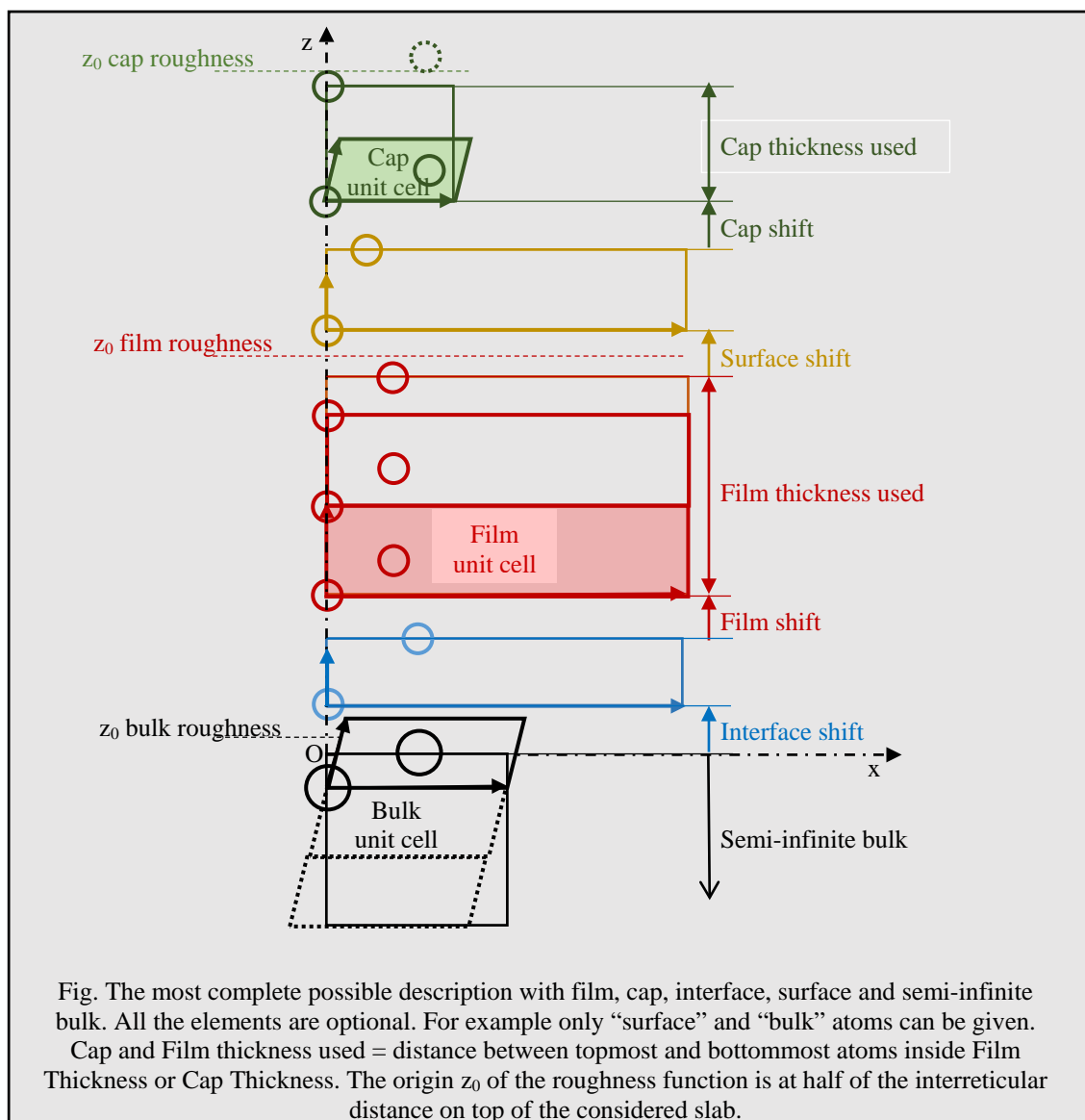
Il est possible de prendre en compte les taux d'occupation et l'effet des vibrations thermiques. A cette fin, faut utiliser les mots clefs "*Occupancy*" et/ou "*Atom_B_iso*" (ou "*Atom_U_iso*"); En plus, pour les sites où on n'utilise pas la situation par défaut, une ou deux autres colonnes peuvent être ajoutées dans les différentes listes d'atomes (bulk, film, surface...) contenant respectivement les taux d'occupation (entre 0 et 1) et les paramètres de Debye ($8\pi^2\langle u^2 \rangle$) en Å². L'ordre des paramètres correspond alors à l'ordre des mot-clefs dans le fichier d'entrée :

Abs_B_iso

```
47 0.0  0.0  0.0  0.82          ! Z, x, y, z, Debye
....
```

Occupancy***Abs_B_iso***

```
47 0.0  0.0  0.0  0.8 0.82      ! Z, x, y, z, Taux, Debye
```



2) Choix des réflexions

Les (h, k, l) peuvent être écrites dans le fichier d'entrée comme d'habitude. Il est aussi possible d'obtenir des scans selon les tiges de troncature en écrivant :

DAFS

```
0 0 0.04 0.04 8.16 1 1 0.      ! h, k, l_min, l_step, l_max, sigma, sigma, azimuth
0 0 8.18 0.002 8.24 1 1 0.
0 0 8.28 0.04 10.00 1 1 0.
```

Il y a alors un scan le long de la tige depuis l_{\min} jusqu'à l_{\max} .

Noter que h et k peuvent être non entier (a, b) si les périodicités du film et du substrat sont rationnelles (et non égales).

Il peut être plus avantageux d'utiliser les modes opératoires expérimentaux tels ceux définis par « Spec ». Dans ce cas, on écrit :

DAFS_2D

```
0 0 0. 0.05 5. 4 1 4 0 0 0. 0.      ! h, k, l_min, l_step, l_max, Operation mode, Angle
0 0 0. 0.05 5. 4 1 4 0 0 90. 0.      ! h, k, l_min, l_step, l_max, Operation mode, Angle
0 1 0. 0.05 5. 2 1 2 0 0 30. 10.
0 0 1.          4 1 4 0 0 90. 0.      ! h, k, l, Operation mode, Angle
```

Après h,k,l (avec ou sans scan le long d'une tige, on donne les 5 entiers du mode opératoire du même tableau que celui qui est défini dans Spec (et correspondant à l'article de You (J. Appl. Cryst, 32, 614 (1999)), puis les angles correspondant qui sont fixés :

| | Detector | Reference | Sample | Sample | Sample |
|---|----------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | delta | alfa = beta | Eta | eta | eta |
| 2 | nu | Alfa | Mu | mu | mu |
| 3 | Qaz | Beta | Chi | chi | chi |
| 4 | Naz | Psi | Phi | phi | phi |
| 5 | x | X | eta = delta / 2 | eta = delta / 2 | eta = delta / 2 |
| 6 | x | X | mu = nu / 2 | mu = nu / 2 | mu = nu / 2 |

delta = δ : angle polaire du détecteur

nu = ν : angle azimutal du détecteur (indépendant de mu)

Qaz : azimut de la rotation du vecteur diffraction / laboratoire

Naz : azimut de la rotation de la normale à la surface / laboratoire. Naz = 0 quand la normale est horizontale. Spéculaire, polarisations σ et $\pi \rightarrow$ Naz = 90 et 0°

alfa = α : angle d'incidence

beta = β : angle de sortie

psi = ψ : angle azimutal de rotation du vecteur diffraction autour d'un vecteur référence de l'échantillon. Son zéro est quand le vecteur référence est dans le plan d'incidence dans la direction positive du faisceau incident ; le vecteur diffraction est alors horizontal. Par défaut le vecteur référence (du réseau réciproque) est (0,0,1). Pour le changer, voir le mot clef "Setaz".

eta = η : angle polaire de l'échantillon

mu = μ : angle azimutal de l'échantillon

chi = χ : autre angle de l'échantillon (chi = 0, correspond au « z-axis mode »)

$\phi = \phi$: angle azimutal de l'échantillon

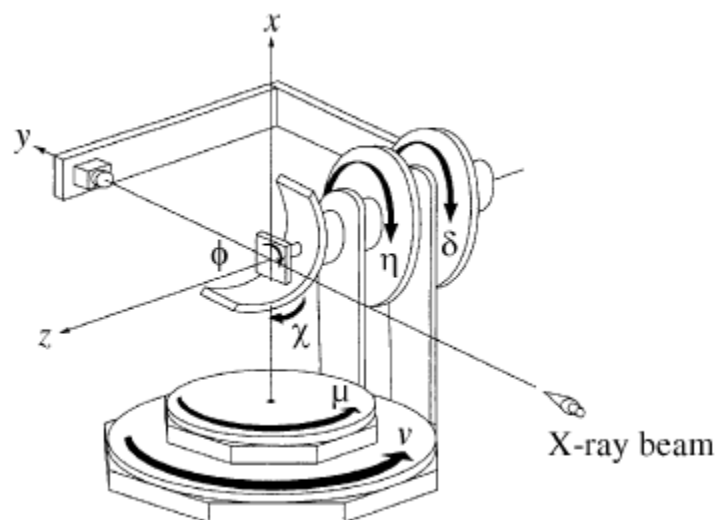


Figure tirée de l'article de You montrant la définition des angles d'un diffractomètre « 4+2 » en position où tous les angles sont égaux à 0

Par exemple le mode opératoire *4 1 4 0 0* veut dire « Naz fixé, alfa=beta, phi fixé ».

Les angles se trouvant à la suite sont les valeurs des angles fixés. Par exemple

« *4 1 4 0 0 0. 0.* » veut dire « Naz =0., alfa=beta, phi =0 ».

« *4 1 4 0 0 90. 0.* » veut dire « Naz =0., alfa=beta, phi =90 ».

« *2 1 2 0 0 30. 10.* » veut dire « nu =30., alfa=beta, mu =90 ».

Certains modes opératoires ne sont pas programmés:

| | |
|------------------|------------------------|
| <i>4 0 i j 0</i> | quelques soient i et j |
| <i>i 0 1 3 0</i> | pour i = 1, 2 ou 3 |
| <i>i 0 1 4 0</i> | pour i = 1, 2 ou 3 |

Pour la spéculaire, on ne peut utiliser que :

| | |
|------------------|------------------------------|
| <i>4 1 4 0 0</i> | |
| <i>0 1 3 4 0</i> | avec chi = 0 ou 90 seulement |
| <i>0 1 4 3 0</i> | avec chi = 0 ou 90 seulement |

Avec le même mot clef, il est possible d'effectuer un calcul en polarisation entrante circulaire en mettant un signe négatif devant le nombre d'une des 2 premières colonnes du mode opératoire. Par exemple:

DAFS_2D

0 0 0. 0.05 5. -4 1 4 0 0 0. 0. ! h, k, l_{min}, l_{step}, l_{max}, Operation mode, Angle

On obtient alors dans le fichier de sortie, 2 colonnes avec respectivement les polarisations circulaires droite et gauche.

Quand la matrice d'orientation expérimentale (U) fois la matrice de transformation $(h,k,l) \rightarrow Q(B)$ est connue (appelée matrice UB), celle-ci peut être utilisée:

Mat_UB

```
-0.6713131898 -0.331076068 -0.005363453371
0.331087442 -0.6713288502 -0.0004569418448
-0.004608158701 -0.002782139698 0.7485135622
```

Par défaut, l'axe de référence pour définir à partir duquel est défini l'angle psi est la normale à la surface. Comme dans l'expérience, il est possible d'utiliser un autre axe en écrivant:

Setaz

1 1 0 → direction (en coordonnées entières du réseau réciproque)

Il peut être intéressant dans la partie convolution du calcul d'obtenir non seulement les spectres mais aussi des scans à des énergies particulières de la tige de troncature. Pour obtenir le fichier de sortie correspondant (avec l'extension "_tr"), écrire:

Transpose_file

15. 17.

Le nouveau fichier est la simple transpose du fichier contenant les spectres, en sélectionnant ici les énergies 15 et 17 eV.

Noter que les paramètres de maille pour le film, la surface, l'interface et le bulk peuvent être tous différents. Par défaut, les indices (h,k,l) sont ceux de la maille du substrat. On peut les faire correspondre à la maille du film avec le mot clef :

hkl_film

En cas de présence du film, et de paramètres de maille noms rationnels entre eux, les réflexions non spéculaires du film et du bulk n'interfèrent pas.

Par défaut le code calcule les intensités pour des polarisations sortantes bien définies. En utilisant le mot clef "*DAFS_2D*", on obtient alors les intensités pour les polarisations sortantes σ et π . Pour obtenir directement leur somme, c'est à dire sans analyseur, utiliser le mot clef:

No_analyzer

Il est possible en diffraction 2D, d'utiliser une couche de Helmholtz. Voir le mot clef "*Helmholtz*" décrit dans un chapitre précédent.

Le « bulk » étant souvent un simple métal dense, il peut être économique de simplifier le calcul dans cette partie. Il est ainsi possible d'y éviter le calcul self-consistent ou l'utilisation de la méthode des différences finies. Pour ceci écrire :

No_SCF_bulk

→ pas de calcul SCF dans le bulk, qu'il le soit ou non dans la surface

Green_bulk

→ dans le bulk, le calcul est effectué selon la théorie de la diffusion multiple quel que soit le mode de calcul dans la surface

Quelques conseils pour faire la meilleure simulation possible

Ce petit chapitre a pour but d'aider l'utilisateur de ce code à obtenir la meilleure simulation possible, compte tenu des imperfections du programme.

1) DFT

FDMNES est un programme DFT avec une extension TDDFT. La DFT est une théorie de l'état fondamental et en principe fautive pour les états excités, tels ceux qui sont sondés par les spectroscopies d'absorption X...

Mais, on le fait quand même, car au moins pour les seuils K et les seuils L₂ et L₃ des éléments relativement lourds (c'est-à-dire à partir de, mettons, $Z = 31$), on arrive avec quelques techniques éprouvées empiriquement à des accords très corrects. Il s'en suit la conclusion suivante :

→ La simulation d'un seuil K (ou L₁) de tout élément ou L₂ ou L₃ d'un élément lourd doit donner un résultat convenable

Par convenable, on entend que la plupart des structures des spectres expérimentaux, sur des matériaux de structure connue, doivent être reproduites avec des intensités et des positions en énergies ne s'écartant pas plus d'une dizaine de pourcent pour les premières et de quelques eV pour les deuxièmes. Souvent on peut faire nettement mieux.

On peut malgré tout calculer les autres seuils. Par exemple les seuils L₂₃ de la première moitié des éléments 3d est améliorée par l'utilisation du mot clef « TDDFT », en particulier pour le rapport L₂/L₃. Il ne faut cependant pas espérer la reproduction des états excitoniques qui donnent ces structures dites « multiplet » qui apparaissent en particulier dans les oxydes.

On peut aussi avoir des résultats intéressants en jouant sur les paramètres d'écrantage et d'option sur la self-consistance pour les matériaux plus lourds.

2) Premier calcul

Pour le premier calcul d'un nouveau matériau, il faut toujours commencer avec le fichier d'entrée le plus simple, c'est-à-dire :

- 1) En laissant toutes les options par défaut de *fdmnes* et en ne décrivant donc que la structure (supposée) du matériau, la gamme d'énergie, et le mot clef « *Convolution* »
- 2) Calculer avec un petit rayon (*Radius* = 3, par exemple)
- 3) Utiliser la théorie de la diffusion multiple (mot clef « *Green* »)
- 4) Pas de calcul self-consistent

Par exemple pour la magnétite :

Filout

Sim/Test/Fe3O4

Range

-5. 0.1 5. 0.2 10. 0.5 20. 1. 30. 2. 60. 4. 100.

Radius

3.0

Green

Spgroup

Fd-3m:1

Crystal

8.3940 8.3940 8.3940 90.0 90.0 90.0

26 .6250 .6250 .6250

26 .0000 .0000 .0000

8 .3800 .3800 .3800

Convolution

End

Il faut se rappeler que par défaut :

- l'espèce chimique qui absorbe est celle du premier atome de la liste. Si ce n'est pas le cas, mettre le mot clef « *Z_absorber* » et dessous le numéro atomique correspondant.
- le seuil d'absorption est le seuil K, sinon utiliser le mot clef « *Edge* »

Le spectre obtenu par un tel calcul doit déjà « ressembler » au spectre expérimental. Les pics peuvent être mal placés, des structures peuvent manquer ou être décalées, mais l'enveloppe générale du spectre doit être bonne. Sinon, il y a un problème...

Si c'est le cas, la première chose à vérifier est la structure. Cela peut en particulier arriver si celle-ci vient d'un fichier *cif* appelé par le mot clef « *Cif_file* ». Les fichiers *cif* correspondent souvent à des affinements structuraux et il peut arriver qu'ils contiennent des configurations multiples avec des taux d'occupation inférieures à 1. Ceci amène souvent à des atomes apparemment très proches les uns des autres. Le calcul XANES prend tous les atomes...

Quoiqu'il en soit, le fichier de sortie du calcul avec l'extension « *bav* » contient des informations utiles sur la structure.

- En cherchant « Symsite » on trouve des informations correspondant au groupe d'espace, le nombre d'atomes inéquivalents et pour chacun d'eux les atomes équivalents et la symétrie qui les relie.
- Plus loin et pour chaque atome absorbeur non équivalent par symétrie, on trouve la description de l'agrégat autour de cet atome. Pour cela, il faut chercher « Agregat ». On trouve juste en dessous le groupe ponctuel puis un peu plus loin, l'agrégat lui-même rangé par distance croissante de l'absorbeur. En cas d'erreur dans la structure, on trouve

très souvent des positions pathologiques (nombre de premiers voisins ne correspondant pas, par exemple à un octaèdre, comme cela devrait) ou des distances interatomiques visiblement fausses, car non physique.

➔ Pour tout nouveau calcul vérifier dans le fichier *bav* la structure

Cette vérification est de toute façon intéressante car on y trouve en particulier la distance des différentes couronnes atomiques autour de l'absorbeur avec les nombres d'atomes et leur espèce chimique.

3) Calculs suivants

Cette étape faite, il reste alors à améliorer la simulation en opérant plus ou moins dans l'ordre (voir dans le manuel la signification et la syntaxe précise des mots-clefs évoqués ci-dessous) :

- 1) Quand il y a des éléments lourds dans la structure (mettons $Z > 50$) (pas nécessairement l'absorbeur) mettre le mot clef « *Relativist* » puis « *Spinorbite* » (avec ce dernier le calcul est plus cher...)
- 2) Pour les calculs de molécules qui ne sont pas en phase gaz, mettre le mot clef « *Vmax* » avec typiquement -6 en dessous.
- 3) Augmenter progressivement le rayon (*Radius*) du calcul, jusqu'à une apparente convergence. Typiquement il faut aller jusqu'à 5 à 7 Å.
- 4) Si l'accord est insuffisant, passer en différences finies (en supprimant le mot clef « *Green* »), en recommençant par le plus petit rayon, puis en augmentant...
- 5) Faire un calcul auto-cohérent avec le mot clef « *SCF* ». Dans la plupart des cas, à ce stade, on a déjà un résultat satisfaisant, sauf éventuellement au tout début du spectre.
- 6) Par défaut dans *fdmnes*, les seuils K, L₁, M₁ et O₁, l'auto-cohérence est faite dans l'état fondamental et ce n'est qu'à l'étape du XANES que le trou de cœur avec sa charge d'écrantage est mis en place. Si l'accord n'est pas suffisamment bon, en particulier au tout début du spectre, ceci peut être modifié par l'utilisation du mot-clef « *SCFexc* », (présence du trou de cœur durant la SCF), puis avec « *SCFexc* » plus un paramètre d'écrantage inférieur à 1 avec le mot clef « *Screening* ». En particulier dans le cas de matériaux isolants, on peut ainsi obtenir de meilleurs résultats. Certains logiciels utilisent l'équivalent de « *SCFexc* » et « *Screening* » = 0 comme option par défaut. Pour les seuils L₂₃, M₂₃ et M₄₅, l'ensemble du calcul est fait par défaut dans l'état fondamental. Voir dans le manuel, l'effet des mots-clefs « *SCFexc* », « *Nonexc* » et « *Excited* » pour modifier toutes ces options. Noter enfin que *fdmnes* ne contient pas l'option « demi trou de cœur », car l'auteur ne comprend pas ce que ça veut dire...
Parfois, en particulier dans le cas d'oxydes, on peut remarquer que la SCF amène à des solutions qui semblent ne pas converger en fonction du rayon de l'agrégat. On voit par exemple un phénomène de battement sur les charges atomiques en fonction du nombre de couronnes atomiques entrant dans la zone de calcul. Il s'est avéré que ce phénomène peut être réduit par l'utilisation du mot clef « *Full_atom* » qui supprime une

approximation consistant à rendre les atomes de l'agrégat équivalents par symétrie du groupe d'espace au lieu du groupe ponctuel.

- 7) Pour les seuils K des éléments *3d*, *4d* ou *5d* ou les seuils L₂₃ des éléments lourds, il faut tester la présence de transitions quadripolaires (mot clef « *Quadrupole* »).
- 8) La convolution peut être améliorée. Celle-ci a une largeur par défaut souvent un peu trop forte. On peut la réduire en utilisant le mot-clef « *Gamma_max* ». En cas de comparaison avec une expérience mesurée en fluorescence à haute résolution, il faut diminuer la largeur du trou par le mot clef « *Gamma_hole* ». Quelque fois le niveau de Fermi (ou de coupure peut être légèrement déplacé à l'aide du mot clef « *E_cut* ». C'est en particulier le cas, quand on utilise des options d'écrantage non égal à 1. L'effet de la température peut être grossièrement simulé avec le mot clef « *Abs_U_iso* ». Noter qu'elle est automatiquement prise en compte si l'information sur le déplacement moyen carré, *U*, est contenue dans le fichier *cif*. Il faut se rappeler que le *U* efficace en XANES est plus petit qu'en diffraction. Noter enfin que la convolution peut être faite indépendamment du calcul principal, ce qui fait gagner beaucoup de temps (voir le chapitre Convolution).

4) Autres sorties

- 1) L'analyse du dichroïsme se fait à l'aide du mot clef « *Polarized* » et que le calcul du XMCD et de matériaux magnétiques en général nécessite d'imposer une configuration magnétique (avec les mots clefs « *Magnetism* » ou « *Spinorbite* » et « *Atom_conf* » ou « *Atom* »). On rappelle ici que sans spin-orbite, il n'y a pas de XMCD à un seuil K ou L₁.
- 2) Le calcul des spectroscopies d'absorption X nécessitant d'abord le calcul de la structure électronique, celle-ci peut être donnée dans des fichiers de sorties spécifiques. La projection de la densité d'état sur les atomes peut être obtenue par les mots clefs « *Density* » et « *Density_all* ». La covalence (ou « Crystal Overlap Orbital Occupation ») est obtenue par le mot clef « *COOP* ».
- 3) Quand un calcul principal avec un rayon spécifique a été fait, de nombreuses informations et résultats sur l'atome absorbeur sont contenus dans le fichier *bav*. Celles-ci peuvent être récupérées très rapidement par lecture de ce fichier grâce au mot clef « *Extract* ». On peut alors obtenir très rapidement les résultats pour des polarisations particulières ou des réflexions DAFS), supprimer ou ajouter les transitions quadripolaires ou dipolaire, demander la densité d'état (mais pas les COOP).
- 4) Des spectres XES (seulement valence vers cœur), Raman X, diffraction résonante ou diffraction résonante de surfaces peuvent aussi être obtenue (voir les chapitres correspondants).

Liste des mots clefs de *fdmnes*

| | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Abs_B_iso | 62 | Conv_out | 58 |
| Abs_U_iso | 62 | Convolution | 57, 59 |
| Abs_before | 58 | COOP | 36 |
| Absorber | 17, 41, 43 | COOP_dist | 36 |
| Adimp | 51, 52, 76 | COOP_z_axis | 36 |
| All_conv | 58 | Core_energ_tot | 47 |
| All_nrixs | 23 | Core_resolved | 54 |
| Allsite | 44 | Crystal | 13, 29, 36 |
| Ang_spin | 31 | Crystal_p | 15 |
| Atom | 15, 29, 30, 68 | Cub_hexa | 73 |
| Atom_B_iso | 28, 82 | Dafs | 24, 25, 27, 83 |
| Atom_conf | 16, 37 | DAFS_2D | 83 |
| Atom_U_iso | 28, 82 | Dafs_exp | 26 |
| Atom_nsph | 37 | Dafs_exp_type | 26 |
| Atomic_nu | 73 | Dead_layer | 64 |
| Axe_spin | 31 | Density | 40 |
| Azimuth | 71 | Density_comp | 41 |
| Basecomp | 49 | Density_all | 41 |
| Bulk | 79 | Dec | 59 |
| Bulk_roughness | 81 | Delta_E_conv | 32 |
| Calculation | 57 | Dilatorb | 38 |
| Cap_B_iso | 81 | Dip_rel | 19 |
| Cap_layer | 81 | Dipmag | 19 |
| Cap_roughness | 81 | Directory | 58 |
| Cap_shift | 81 | Doping | 20 |
| Cap_thickness | 81 | Double_cor | 64 |
| Cap_U_iso | 81 | Dpos | 42 |
| Cartesian | 42 | DWfactor | 77 |
| Center | 40 | E_cut | 58 |
| Center_abs | 40 | E_out_max | 49 |
| Center_s | 40 | E1E2 | 19 |
| Check | 48 | E1E3 | 19 |
| Check_all | 48 | E1M1 | 19 |
| Check_biref | 65 | E2E2 | 19 |
| Check_coabs | 48 | E3E3 | 19 |
| Check_conv | 60 | Ecent | 60 |
| Check_mat | 48 | Edge | 18 |
| Check_mpi | 49 | Eimag | 38 |
| Check_pot | 48 | Elarg | 60 |
| Check_sph | 48 | Emax | 69 |
| Check_tens | 48 | Emin | 69 |
| Chfree | 37 | End | 11 |
| Circular | 65 | Endjump | 45 |
| Clementi | 36 | Energpho | 18 |
| cm2g | 78 | Energy | 71 |
| Comment | 45 | Epsii | 43 |
| Conv_gaus | 66 | Error | 70 |

| | | | |
|------------------|------------|-------------|------------|
| Estart | 61 | iord | 51 |
| ELFin | 76 | Jump | 45 |
| Excited | 51 | Kev | 69 |
| Experiment | 67, 69 | Length_line | 54 |
| Expntl | 78 | Lmax | 52 |
| Extract | 21 | Lmax_DOSout | 46 |
| Extract_tens | 43 | Lmax_nrixs | 23 |
| Extractpos | 43 | Lmax_tddft | 33 |
| Extractsym | 43 | Lmaxfree | 52 |
| File_in | 66 | Lmaxso | 10 |
| File_out, Filout | 13, 66, 73 | Lmaxso_max | 52 |
| File_met | 70 | Lminus1 | 39 |
| Fdmx | 75 | Lplus1 | 39 |
| Fdmx_proc | 75 | M1M1 | 19 |
| Film | 14, 80 | Magnetism | 28, 44 |
| Film_Cif_file | 15 | Mat_mul | 73 |
| Film_Pdb_file | 15 | Mat_polar | 20 |
| Film_roughness | 81 | Mat_UB | 85 |
| Film_shift | 80 | Memory_save | 54 |
| Film_thickness | 80 | Mermin | 76 |
| Film_zero | 80 | Metric_out | 67 |
| Flapw | 44 | Molecule | 13, 34 |
| Flapw_n | 45 | Muffintin | 51 |
| Flapw_n_p | 45 | Mult_cell | 73 |
| Flapw_psi | 43 | N_self | 32 |
| Forbidden | 63 | No_analyzer | 85 |
| Fprime | 64 | No_check | 46 |
| Fprime_atom | 64 | No_E1E1 | 19 |
| Full_potential | 46 | No_E1E2 | 19 |
| Full_self_abs | 25 | No_E1E3 | 19 |
| Gamma_hole | 60 | No_E2E2 | 19 |
| Gamma_var | 60 | No_Fermi | 31 |
| Gamma_max | 60 | No_res_mag | 27 |
| Gaussian | 60 | No_res_mom | 27 |
| Gen_shift | 69 | No_SCF_bulk | 85 |
| Green | 18 | noBG | 78 |
| Green_bulk | 85 | noDW | 77 |
| Harm_tess | 41 | noIMFP | 77 |
| Header | 55 | Noncentre | 40 |
| Hedin | 36, 43 | Nonexc | 51 |
| Helm_cos | 34 | Nonrelat | 29 |
| Helm_lin | 34 | Normaltau | 51 |
| Helm_mix | 34 | Norman | 53 |
| Helmholtz | 34 | Nrato | 45 |
| hkl_film | 85 | NRIXS | 23 |
| Hubbard | 33 | NRIXS_mono | 23 |
| Hubbard_Z | 33 | Occupancy | 15, 28, 82 |
| IMFPin | 76 | Octupole | 19 |
| Interface | 80 | One_run | 46 |
| Inter_shift | 81 | Overad | 42 |

| | | | |
|------------------|----|----------------|----|
| Overlap | 53 | Selec_core | 62 |
| P_self | 32 | Selec_inp | 71 |
| P_self_max | 32 | Selec_out | 71 |
| Parameter | 67 | Self_abs | 26 |
| Perdew | 35 | Setaz | 84 |
| Polarize | 19 | Spgroup | 14 |
| Python | 55 | Sphere_all | 42 |
| Quadrupole | 19 | Spherical | 40 |
| R_self | 32 | Spinorbit | 28 |
| Radius | 13 | Step_azim | 27 |
| Range | 18 | Stokes | 65 |
| Rangel | 18 | Stokes_name | 65 |
| Ray_max_dirac | 55 | Supermuf | 53 |
| Rcharge | 54 | Surface | 79 |
| Rcharge_Z | 54 | Surface_plane | 64 |
| Reflection | 71 | Surface_shift | 79 |
| Relativism | 29 | Sym | 48 |
| Rionic | 54 | Symsite | 49 |
| Rmtg_Z | 53 | Table | 60 |
| Rmt | 51 | TDDFT | 33 |
| Rmtv0 | 53 | TDebye | 77 |
| Rotsup | 43 | Thomson | 63 |
| RPA | 33 | Tmeas | 77 |
| Rpotmax | 39 | Trace | 40 |
| Rxg | 70 | Transpose_file | 85 |
| Rydberg | 39 | Unit_cell | 73 |
| S0_2 | 61 | V0imp | 38 |
| Sample_thickness | 62 | Victoreen | 78 |
| Scan | 63 | Vmax | 38 |
| Scan_conv | 63 | Weight_co | 66 |
| Scan_file | 63 | Xalpha | 35 |
| SCF | 31 | Xan_atom | 46 |
| SCF_exc | 32 | XES | 59 |
| SCF_mag_free | 33 | Z_absorber | 17 |
| SCF_smooth | 33 | Zero_azim | 25 |
| Screening | 35 | | |
| Seah | 60 | | |