

## SCIENCE

Groupe  
« Structure électronique »  
Laboratoire des Solides  
Irradiés  
École Polytechnique  
91128 Palaiseau  
Lucia.Reining@  
polytechnique.fr



A. Marinopoulos, L. Reining,  
M. Hayoun, O. Hardouin  
Duparc, V. Olevano, S. Botti,  
F. Sottile, N. Vast

# Calculs des spectres électroniques : quelle réponse ?

Demandez à l'un d'entre nous (du groupe de structure électronique au Laboratoire des Solides Irradiés à l'École Polytechnique) quelle est notre activité professionnelle : on va probablement vous répondre quelque chose comme « Le calcul de spectres électroniques », sans spécifier plus. Ça peut sembler très ambitieux, car trop général, ou bien très vague, pour la même raison.

En fait, la spectroscopie est un champ très vaste, touchant même à beaucoup de points de notre vie quotidienne. Et pourtant, il y a quelques concepts simples qui unifient ce qui se passe dans des situations très différentes. Faire de la recherche fondamentale, ça veut justement dire chercher les points communs, travailler sur ces concepts unificateurs, montrer la validité de certaines idées dans des contextes différents et être en contact avec des applications très variées.

Cette dualité unification — diversification est motivante et nous essayerons dans la suite de vous donner une idée de ces deux aspects.

Il est plus simple de commencer avec le deuxième aspect et de regarder quelques questions que l'on peut rencontrer dans la vie quotidienne. Choisissons-en trois :

- 1) La figure 1a montre un crayon placé sous un morceau de calcite. À travers ce cristal, on aperçoit le crayon en double – **pourquoi** ?
- 2) Dans la figure 2a, on voit une sucette. Elle est rose – **pourquoi**, en fait ?
- 3) Le logo « SOLEIL » dans la figure 3a est celui du projet d'un nouveau synchrotron. Ce projet a été décidé – **pourquoi** ?

À première vue, ces trois questions ne semblent pas avoir beaucoup de points communs (à part le mot « pourquoi »). Avant de chercher leur lien, on peut se plonger encore un peu plus dans la diversité en donnant les trois réponses séparément.

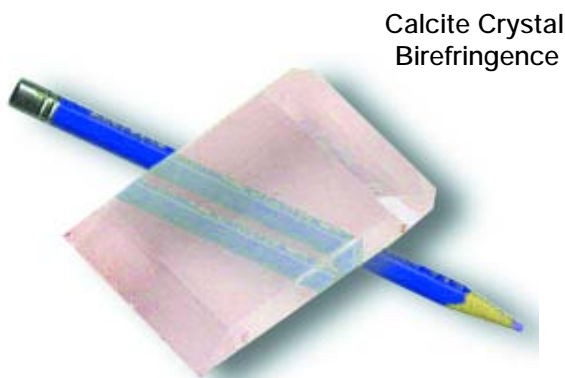


Fig. 1a

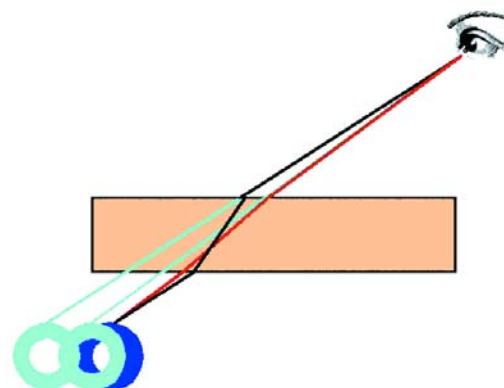


Fig. 1b

Fig. 1a – Crayon vu à travers un cristal de calcite.

Fig. 1b – Explication schématique de la biréfringence.

Tout d'abord, on voit le crayon **parce qu'il** y a de la lumière réfléchi par cet objet qui arrive à notre œil. Quand un tel rayon de lumière passe à travers la calcite, il subit une déviation qui dépend du maté-

riau, plus précisément de son indice de réfraction. Cette situation est décrite schématiquement dans la fig. 1b. Or, il y a des matériaux, comme la calcite, qui ont deux indices de réfraction, selon la « polarisation » de la lumière, c'est-à-dire, comme la lumière est une onde électromagnétique, selon la direction du champ électrique. Or la lumière du jour est un mélange de toutes les polarisations possibles. Donc, la lumière du jour subit deux déviations différentes et les rayons correspondants arrivent à notre œil sous un angle différent (les rayons rouges et noirs sur la fig. 1b). Dans notre tête, nous extrapolons les rayons que nous voyons, ce qui crée évidemment les deux images.

Passons à la deuxième question.



Fig. 2a

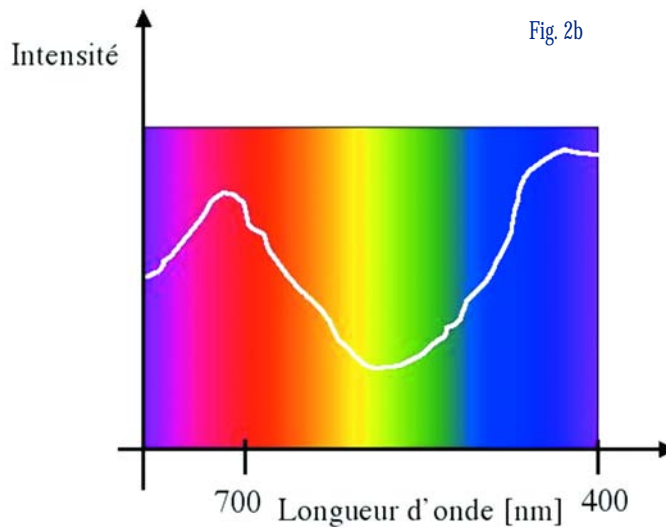


Fig. 2b

Fig. 2a – Sucette colorée au dioxyde de titane.

Fig. 2b – Spectre d'absorption d'un objet jaune-vert.

Nous voyons la sucette, elle aussi, parce qu'elle réfléchit la lumière. Pour être précis, elle réfléchit une *partie* de la lumière car le reste est absorbé. La lumière du jour est en fait un mélange non seulement d'ondes électromagnétiques de différentes polarisations, mais aussi d'ondes avec des longueurs caractéristiques différentes, ce qui, dans la gamme de la lumière visible, correspond à différentes couleurs (voir fig. 2b). Ainsi, le spectre d'absorption montré dans la fig. 2b appartient à un objet vu par notre œil comme jaune-vert, **parce que** les composantes rouges et bleues de la lumière visible sont absorbées par cet objet.

Finalement, le synchrotron est un outil important pour la recherche, **parce qu'**il permet d'obtenir beaucoup d'informations sur la matière, sur des questions de physique, de chimie, de biologie, de technologie, ... de façon souvent plutôt indirecte, en fait :

un synchrotron consiste en un anneau où circulent des électrons avec une vitesse proche de celle de la lumière. Les électrons émettent des radiations (typiquement des rayons X) par la tangente à leur trajectoire. Cette radiation est guidée sur les échantillons que l'on veut étudier. Elle peut être réfléchiée, transmise ou absorbée par la matière et, par exemple dans le dernier cas, il peut y avoir émission d'électrons de l'échantillon. Leur énergie cinétique est mesurée et l'on obtient ainsi

Fig. 3a – Logo du nouveau synchrotron SOLEIL.



Fig. 3b – Explication schématique de la photo-émission.

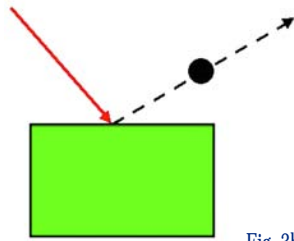


Fig. 3c – Spectre de photo-émission résonnante au seuil L<sub>2,3</sub> du Fer (F. Sirotti et al. LURE, 2001)

un spectre de « photo-émission » (voir le schéma fig. 3b). La fig. 3c montre une image typique d'un spectre de photo-émission, mesuré au synchrotron actuel (LURE).

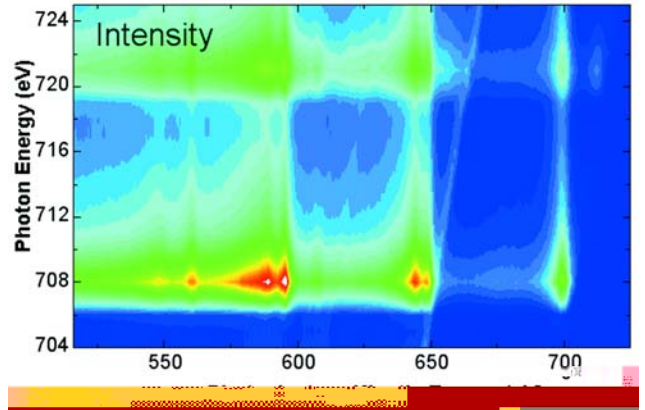


Fig. 3c

Qu'y a-t-il en commun entre ces trois questions et leurs réponses, à part le fait que les questions commencent avec le mot **pourquoi** et les réponses avec **parce que** ?

Pour comprendre ceci, il faut regarder plus en détail ce qui se passe. Schématiquement, dans les trois cas, il y a des radiations (la lumière visible, les UV du soleil, des rayons X ou des particules) qui arrivent sur le système qui nous intéresse (le crayon, la sucette ou un échantillon de fer). Le système **répond** et il peut y avoir des rayons réfléchis ou transmis, des électrons émis, ... :

Regardons de plus près dans cette boîte inconnue qui est notre système : il est fait d'atomes, et ce sont évidemment les atomes qui répondent à la sollicitation externe.

Fig. 4a – Le rayonnement arrive sur un système, le système répond, éventuellement en émettant un rayonnement électromagnétique ou des particules.

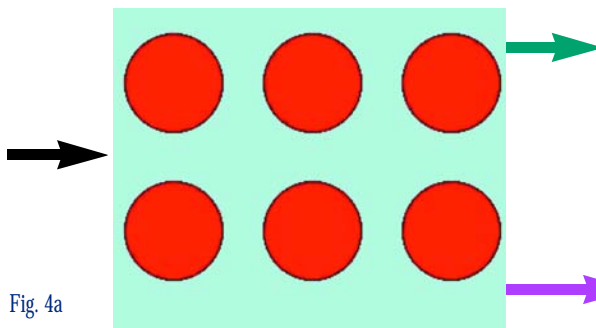


Fig. 4a

Fig. 4b – Zoom sur les atomes : ils sont constitués d'un noyau et des nuages d'électrons autour du noyau.

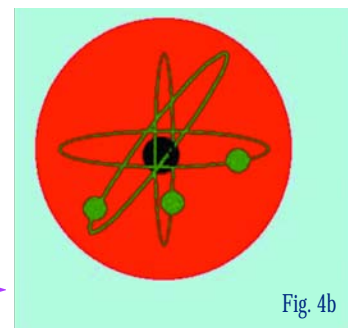


Fig. 4b

Comment font les atomes pour répondre ? Afin de comprendre ceci, il faut changer de plan et regarder les atomes eux-mêmes.

Les atomes sont constitués d'un noyau (protons et neutrons) et d'électrons distribués autour du noyau. Ce sont les électrons, nuages mobiles, qui répondent. En fait, dans un premier temps on peut imaginer que chaque électron est dans un état bien défini ; on dit que chaque électron occupe un niveau énergétique.

La radiation incidente peut donner son énergie à un électron qui fait alors une transition à un niveau supérieur. Les électrons montent donc

Fig. 5a

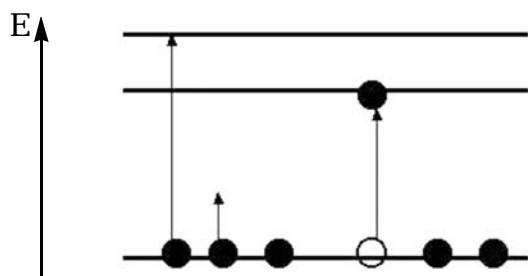


Fig. 5b

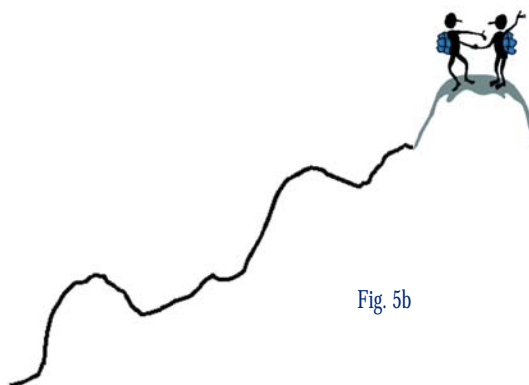


Fig. 5a – Les électrons (boules noires) occupent des niveaux énergétiques. En absorbant de l'énergie, ils peuvent transiter à un niveau supérieur. Seuls

en énergie, comme des hommes qui escaladent une montagne. Il y a une différence importante, cependant : la montagne monte de façon continue, tandis que dans la physique quantique il y a des énergies permises pour les électrons  $E_1, E_2, \dots$  (symbolisées par les traits horizontaux dans la fig. 5a) et d'autres interdites (l'espace vertical entre les traits). À cause de la conservation de l'énergie, seuls les rayons d'une énergie bien définie peuvent donc être absorbés. De plus, les transitions permises peuvent être plus ou moins probables. L'énergie d'un photon étant liée à sa longueur d'onde, on obtient ainsi une situation comparable à celle de la fig. 2b : le pouvoir d'absorption (courbe blanche) d'un système dépend de la longueur d'onde du rayonnement incident. Évidemment, chaque système a sa propre structure électronique caractéristique, ce qui explique toutes ses propriétés de réponse électronique. De façon formelle, on peut définir une « fonction de réponse » des électrons, qui est caractéristique de chaque système. Une fois cette fonction déterminée, on peut en principe en dériver toutes les propriétés de réponse électronique, calculer les spectres d'absorption, de photo-émission, ... Il est clair que la connaissance d'une telle fonction de réponse permet d'aller bien au-delà des **réponses** qualitatives (d'ailleurs toutes bien connues) discutées ci-dessus. Ce qui, à son tour, permet d'aller bien au-delà des questions qualitatives « **pourquoi ?** ». Aujourd'hui, en fait, les questions ont souvent évolué du « pourquoi » vers le « **comment ?** ». Donc :

- *ne plus dire* « pourquoi la biréfringence ? » *mais*, par exemple, « **comment** utiliser la biréfringence pour la propagation contrôlée des rayons dans les convertisseurs de fréquence ? »,
- *ne plus dire* « pourquoi la couleur ? » *mais*, par exemple, « **comment** créer une diode dans le bleu ? »,
- *ne plus dire* « pourquoi un synchrotron ? » *mais*, par exemple, « **comment** interpréter les spectres observés ? »

Du point de vue du théoricien, il y a une question qui vient *avant* toutes les autres :

« **comment** calculer la fonction de réponse ? »

Pour faire ceci, il y a dans notre domaine, à part les modèles, essentiellement deux alternatives [1]. L'une et l'autre sont encore en cours de développement et sont utilisées et développées en partie dans notre laboratoire.

La première approche consiste à suivre d'une certaine façon le schéma de la fig. 5a : d'abord, on calcule les niveaux énergétiques des élec-

Références :

[1] G. Onida, L. Reining et A. Rubio, « Electronic Excitations: Density Functional versus Many Body Green's Functions Approaches », *Reviews of Modern Physics* (avril 2002)

trons, puis les transitions possibles entre ces niveaux.

Pour calculer le niveau énergétique d'un électron, il faut d'abord définir ce qu'est « un niveau énergétique ». La définition la plus intuitive est de dire que l'énergie d'un électron dans un système correspond à la différence  $E_N - E_{N-1}$  entre l'énergie totale  $E_N$  contenue dans ce système quand il a ses  $N$  électrons, et l'énergie totale  $E_{N-1}$  du système quand on lui a enlevé l'électron en question. C'est essentiellement ce que l'on mesure en photo-émission (voir schéma fig. 3b). Pour calculer les niveaux qui sont inoccupés dans l'état fondamental du système, il faut par analogie simuler la photo-émission inverse, c'est-à-dire la différence d'énergie totale  $E_{N+1} - E_N$  que l'on obtient quand on *ajoute* un électron.

Depuis les années 1930 déjà, il existe des théories qui permettent de donner des réponses partielles à ce problème, les plus connues et enseignées en France étant les théories de Hartree et de Hartree-Fock. Dans ce dernier cas, on peut écrire une équation de Schrödinger à un électron [2]:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \right) \psi_{n\sigma}(r) - \int dr' \frac{1}{|r-r'|} \sum_{s=1}^{\text{occ}} \psi_{s\sigma}^*(r') \psi_{s\sigma}(r) \psi_{n\sigma}(r') = \varepsilon_{n\sigma} \psi_{n\sigma}(r), \quad (1)$$

où le premier terme à gauche est l'opérateur de l'énergie cinétique, le deuxième terme est un potentiel externe, le troisième terme est le potentiel Coulombien créé par la densité de charge totale du système,  $\rho$ , et le dernier terme est le potentiel d'échange. Les quatre opérateurs agissent sur la fonction d'onde de l'électron en question,  $\psi_{n\sigma}$ . Selon le théorème dit de Koopman, les valeurs propres  $\varepsilon_{n\sigma}$  peuvent être approximativement interprétées comme les énergies des électrons dans leur définition ci-dessus, c'est-à-dire  $\varepsilon_{n\sigma} = E_N - E_{N-1,n\sigma}$  pour les états occupés et  $\varepsilon_{n\sigma} = E_{N+1,n\sigma} - E_N$  pour les états vides.

Aujourd'hui encore, la théorie de Hartree-Fock est utilisée fréquemment et avec succès. Les solutions de l'équation de Hartree-Fock constituent, par exemple, un point de départ pour des méthodes plus sophistiquées utilisées en chimie quantique (les méthodes de l'interaction des configurations, CI [3]). Par contre, comme dans le théorème dit de Koopman on ne tient pas compte de la relaxation des fonctions d'onde quand on ajoute ou enlève un électron, il surestime par exemple (typiquement de plus d'un facteur 2) la différence entre les énergies des états occupés et celles des états vides.

Il est bien sûr hors de question de calculer la relaxation de chaque électron du système explicitement (à part pour des systèmes avec quelques électrons seulement, même avec la puissance de calcul de l'IDRIS !): dans 12 g de diamant, par exemple, il y a à peu près 36000000000000000000000000 électrons, ce qui correspond à un million de milliards de fois le nombre des êtres humains au monde. Il faut donc trouver des approximations efficaces.

Ces approximations existent dans le cadre de la théorie à plusieurs corps (*many-body perturbation theory*) et des fonctions de Green. Essentiellement, on décrit le réajustement des autres électrons (autrement dit, l'écrantage de l'excitation par le nuage d'électrons) par la fonction de réponse des électrons. Au lieu de l'équation de Hartree-Fock, on obtient ainsi l'équation dite de quasi-particule [4], où le

[2] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).

[3] F. Jensen, « Introduction to Computational Chemistry », Chapter 4, Wiley, Chichester, UK (1999).

[4] L. Hedin and S. Lundqvist, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York), Vol. 23, p. 1.

terme d'échange de l'équation de Hartree-Fock est remplacé par la « self-énergie »  $\Sigma(r,r', \varepsilon_{n\sigma})$ , opérateur non-local et dépendant de l'énergie  $\varepsilon_{n\sigma}$ , qui, en plus de l'échange, contient tous les effets de relaxation et corrélation. Le « quasi-électron » est donc un électron accompagné d'un nuage d'écrantage, que lui-même a induit.

L'approximation la plus utilisée pour calculer  $\Sigma$  s'appelle GW [4], car on construit la self-énergie comme la convolution d'une fonction de Green à une particule,  $G$ , et de l'interaction Coulombienne écrantée,  $W$ . Les calculs GW sont lourds, mais ils donnent généralement de bonnes valeurs pour les énergies  $\varepsilon_{n\sigma}$ .

Une fois déterminées les « énergies des électrons », et leurs « fonctions d'onde », il faut construire le spectre. Si on utilise la règle d'or de Fermi dans l'image simplifiée des électrons (ou, pour être précis, des quasi-électrons) indépendants, on obtient un spectre d'absorption proportionnel à

$$ABS = \sum_{vc} |M_{vc}|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_v - \omega). \quad (2)$$

Les éléments de matrice  $|M_{vc}|^2$  donnent la probabilité de transition entre un état d'énergie  $\varepsilon_v$  et un état d'énergie  $\varepsilon_c$ ; la fonction  $\delta$  exprime la règle de conservation d'énergie : l'énergie de la lumière  $\omega$  doit être égale à la différence d'énergie entre l'état initial  $\varepsilon_v$  et final  $\varepsilon_c$  de l'électron. Cette expression est en fait souvent utilisée mais les résultats peuvent être décevants. La raison en est simple : comme on le voit dans la fig. 5a, il n'est pas tout à fait correct de penser le processus de l'absorption comme, d'une part, le passage de  $N$  à  $N-1$  électrons dans un état occupé, et, *séparément*, l'addition d'un électron dans un état vide : le trou dans l'état occupé (cercle vide dans la fig. 5a) et l'électron dans l'état vide se créent en même temps et ne sont pas indépendants.

L'interaction électron-trou est incluse dans les calculs *ab initio* depuis peu de temps [5]. Plus loin, dans la fig. 12, nous allons donner un exemple typique de l'effet drastique que cela peut avoir sur les spectres. Ces calculs, basés sur la solution d'une équation à deux particules dite de Bethe-Salpeter, sont très lourds et peuvent à présent être effectués en *ab initio* uniquement pour des systèmes contenant peu (moins de 50) d'atomes.

Il y a cependant aujourd'hui une approche alternative aux calculs des spectres qui est en train de prendre de l'importance : c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dépendant du temps (TDDFT) [6]. La DFT statique [7] est connue (entre autre à cause du prix Nobel de Walter Kohn en 1998) pour être une approche largement utilisée dans les calculs d'état fondamental. Elle est efficace car basée sur la description des propriétés de l'état fondamental en termes de la seule densité électronique, au lieu de la fonction d'onde totale du système à plusieurs corps,  $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ . Les paramètres de maille, les fréquences des phonons, les compressibilités, ... une large gamme de propriétés de l'état électronique fondamental sont décrites correctement par la DFT.

Comme exemple, nous montrons dans la fig. 6 la densité d'électrons (en bleu) dans le monoxyde d'étain SnO dans son état fondamental, que nous avons calculé en DFT [8]. Cette image permet de comprendre la cohésion de SnO : des plans d'ions d'étain Sn (petites boules rouges), qui sont chargés positivement, se font face et devraient donc se repousser. Cependant, on voit se former entre les couches d'étain des zones en forme de calottes quasi hémisphériques où la densité de charge électro-

[5] G. Onida, L. Reining, R.W. Godby, R. Del Sole and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. **75**, 818 (1995); S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, and G. Onida, Phys. Rev. Lett. **80**, 4510 (1998); L.X. Benedict, E. L. Shirley, and R. B. Bohn, Phys. Rev. Lett. **80**, 4514 (1998); Phys. Rev. B **57**, R9385 (1998); M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **80**, 3320 (1998); Phys. Rev. Lett. **81**, 2312 (1998).

[6] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984); E.K.U. Gross and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **55**, 2850 (1985); Phys. Rev. Lett. **57**, 923 (E) (1986); Gross, E.K.U., F. J. Dobson, and M. Petersilka, Density Functional Theory (Springer, New York, 1996).

[7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[8] M. Meyer, G. Onida, M. Palummo, and L. Reining, Phys. Rev. B **64**, 045119 (2001).

nique augmente de manière significative, surtout quand on comprime le matériau (partie droite). D'un point de vue qualitatif, l'existence de ces calottes met en évidence une compensation de la répulsion entre les ions Sn par un effet d'écrantage électronique (en fait, ici il s'agit de la réponse des électrons au potentiel des ions).

Fig. 6

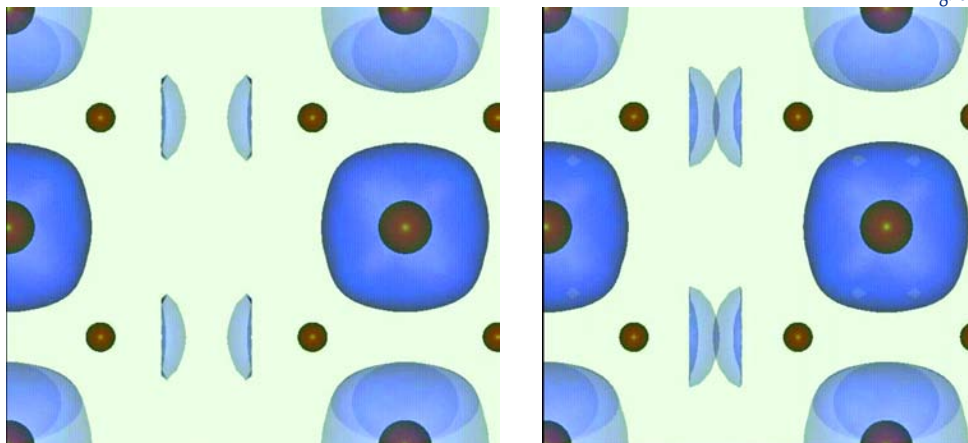


Fig. 6 – Densité électronique dans le monoxyde d'étain. Calcul en DFT-LDA (M. Meyer et al., 2001 [8]). Partie gauche : paramètres de maille d'équilibre. Partie droite : le matériau est comprimé de 10 % environ.

En rendant la DFT dépendante du temps, on peut en principe aussi décrire l'évolution de la densité sous l'influence d'un potentiel externe, dépendant du temps. Or, l'absorption par exemple n'est rien d'autre que la réponse d'un système à un champ électrique dépendant du temps et l'on peut donc en principe utiliser la DFT dépendante du temps (TDDFT) pour obtenir directement des spectres d'absorption, sans jamais passer par les « vraies » énergies des électrons, solutions de l'équation des quasi-particules.

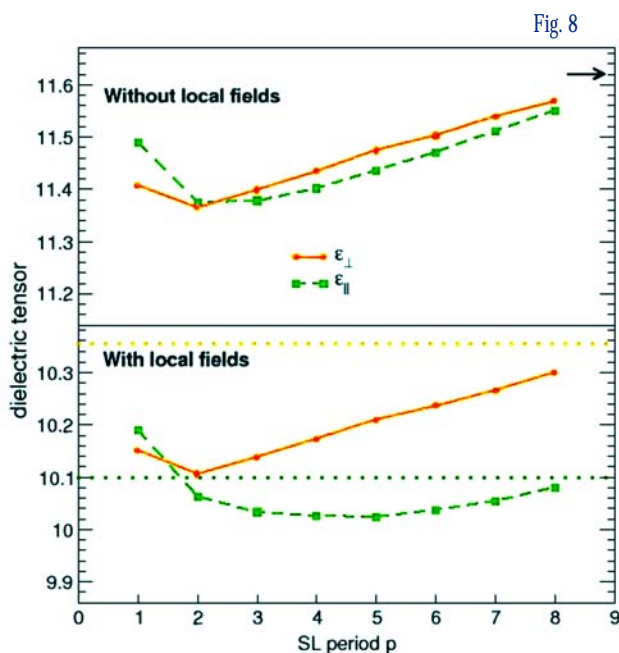
Techniquement, c'est en général plus simple que la solution de l'équation de Bethe-Salpeter. Cependant, cela présuppose que l'on connaisse, comme pour les calculs de l'état fondamental, une bonne approximation pour le potentiel  $V_{xc}$  d'échange et de corrélation de la DFT (e. g. la très répandue approximation de la densité locale, LDA, utilisée aussi ci-dessus pour les calculs de SnO de la fig. 6). En plus, il faut connaître une bonne approximation pour sa variation avec la densité,  $f_{xc}(r,r',t,t') = \delta V_{xc}([\rho(t)],r)/\delta \rho(r',t')$ , car évidemment la densité varie au cours de ces calculs quand le système répond. Or, souvent les approximations existantes pour ce « noyau d'échange et corrélation »  $f_{xc}$  ne donnent pas des spectres excellents. Surtout, les spectres d'absorption des matériaux en volumes sont mal décrits, et il y a encore un grand effort de théorie à faire pour que l'approche TDDFT devienne la méthode dominante pour le calcul des spectres (de la même manière que la DFT statique est aujourd'hui l'approche la plus répandue pour les calculs *ab initio* de l'état fondamental). Il est clair que dans ce domaine le travail d'un groupe comme le nôtre est multiple : il va de la théorie « crayon-papier » (par exemple, pour trouver des approximations meilleures) au développement d'algorithmes, à l'écriture des programmes informatiques et jusqu'à l'application à des problèmes d'intérêt plus qu'académique.

Comme premier exemple pour le calcul d'un spectre, retournons donc à la première question, qui nous a amené au sujet de « comment utiliser la biréfringence de façon contrôlée ? »

La calcite est un matériau naturellement anisotrope. Aujourd'hui, on fabrique des structures anisotropes artificielles à partir de matériaux

parfaitement isotropes. Par exemple, on laisse pousser de l'arséniure de gallium GaAs et de l'arséniure d'aluminium AlAs (schématisés par les cubes verts isotropes ci-contre) en couches superposées, et on obtient ainsi un super-réseau. Ce nouveau matériau a visiblement une direction (ici la verticale) clairement distincte des autres. En fait, il est utilisé, entre autre, pour ses propriétés de biréfringence, que l'on peut faire varier, par exemple, en jouant sur l'épaisseur des couches.

Nous avons calculé l'anisotropie de la réponse de ces super-réseaux (ici : le tenseur diélectrique à fréquence nulle), en fonction de l'épaisseur des couches. Le résultat est montré en fig. 8 :



Le résultat en haut a été obtenu en utilisant une approximation équivalente à l'équation (2). Les composantes du tenseur diélectrique (orange et vert) dans les deux directions principales sont très proches : il n'y a quasiment pas d'asymétrie, en net désaccord avec les expériences. Par contre, en TDDFT (résultat en bas) l'asymétrie augmente avec l'épaisseur des couches, en accord avec les mesures expérimentales. On peut montrer que les « effets de

champs locaux » sont responsables de cette différence : il s'agit de l'inhomogénéité de la réponse des électrons, causée par l'inhomogénéité du matériau.

Venons-en à la deuxième question, celle des couleurs. En fait, ce ne sont pas uniquement les fréquences dans le visible qui sont intéressantes pour la caractérisation d'un matériau. Ici, nous montrons une étude du dioxyde de titane (un des colorants de la sucette) que nous avons effectuée bien au-delà de la gamme du visible. Il s'agit d'un spectre de perte d'énergie des électrons, schématisé à droite de la fig. 9 : un faisceau d'électrons traverse l'échantillon et perd son énergie en excitant les électrons du matériau. On mesure la perte d'énergie du faisceau. La fig. 9 montre les résultats expérimentaux (courbe continue) et calculés (traits rouges) [10].

À haute énergie (vers 50 eV), on voit apparaître des pics dus aux électrons fortement liés (les électrons 3p) du titane. Les résultats expérimentaux et ceux calculés en TDDFT sont en très bon accord. Par contre, dans l'insert on voit (traits bleus) aussi le spectre calculé selon l'éq. (2), en mauvais accord avec l'expérience. De nouveau, ce sont les champs locaux qui font la différence, ce qui s'explique par la forte localisation (et donc l'inhomogénéité) des états Ti 3p fortement liés.

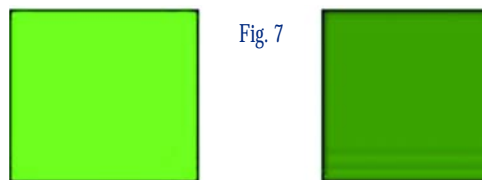


Fig. 7

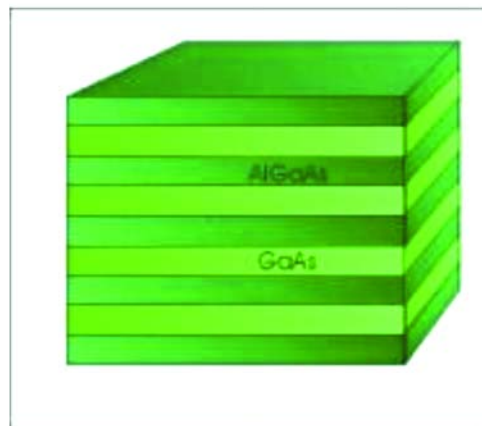


Fig. 7 – Schéma d'un super réseau utilisé pour ses propriétés de biréfringence.

Fig. 8 – Anisotropie du tenseur diélectrique d'un super réseau calculé en incluant (bas) ou non (haut) les effets de champ local (S. Botti et al. 2001 [9])

[9] S. Botti, N. Vast, L. Reining, V. Olevano and L.C. Andreani, soumis (2001).

[10] N. Vast, L. Reining, V. Olevano, P. Schattschneider, and B. Jouffrey, Phys. Rev. Lett. **80**, 03760 (2002).





...Titanium dioxide.

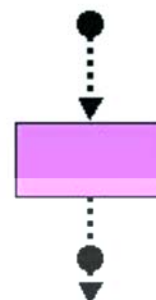


Fig 9 –  $\text{TiO}_2$  est un colorant. Cependant, son spectre est intéressant bien au-delà du visible. Ici le spectre de perte d'énergie (N. Vast et al. 2001 [10]).

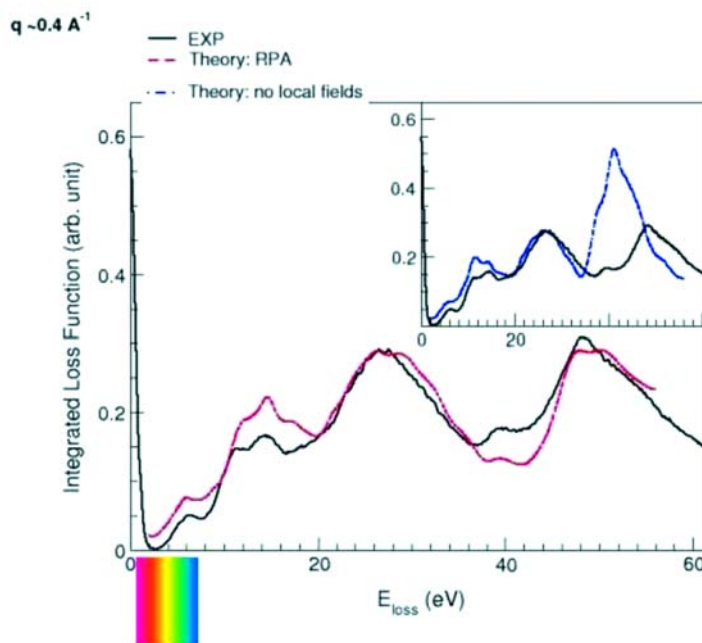
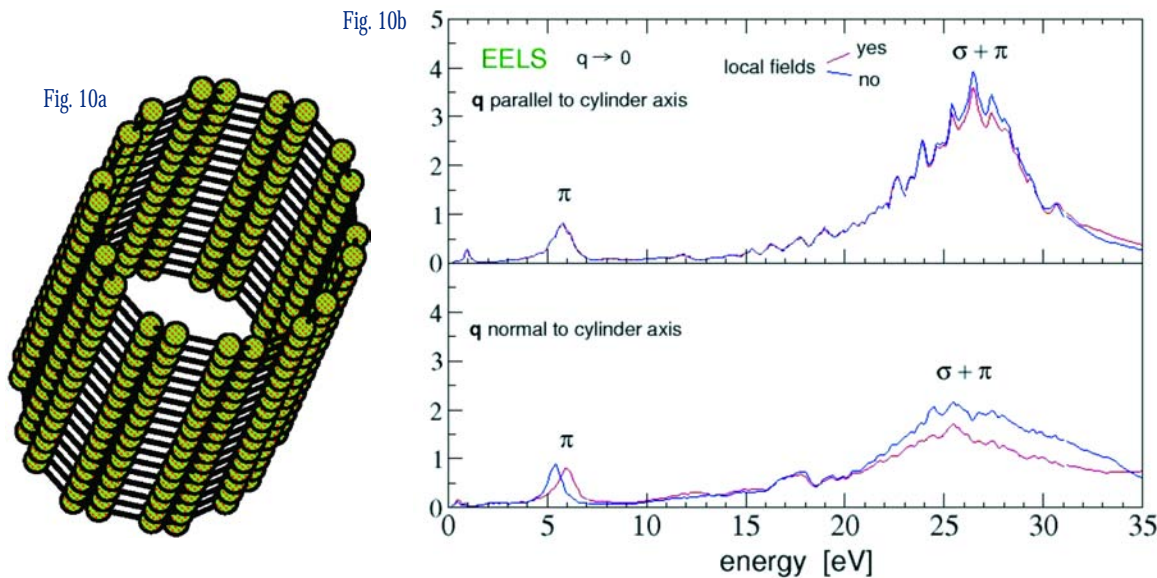


Fig. 9

Le troisième grand thème qui nous intéresse est la « nanoscience ». Dans ce domaine, les chercheurs essaient entre autre de construire des nanocircuits en positionnant de façon contrôlée des nanotubes de carbone sur des supports de silicium. La fig. 10a montre la structure d'un tel nanotube : des plans de graphite sont enroulés pour former un tube, ici d'un diamètre de 0.68 nm ( $6.8 \times 10^{-10}$  m). Nous avons calculé les spectres de perte d'énergie d'un solide constitué de ces tubes. Les résultats sont montrés dans la fig. 10b : les pics correspondent aux énergies des « plasmons », i.e. aux fréquences d'oscillation des électrons. Comme dans le premier exemple, il y a un fort effet d'anisotropie (car il y a une grande différence entre la direction parallèle et une direction perpendiculaire à l'axe des tubes) que l'on voit en comparant les parties supérieures et inférieures de la figure 10b.

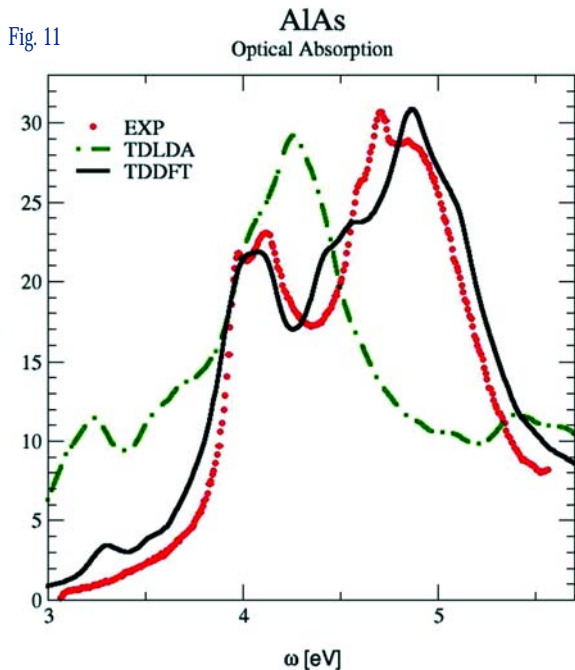
Tous ces résultats ont été obtenus dans le cadre de la TDDFT et en utilisant une approximation locale et statique (TDLDA) pour le noyau  $f_{xc}$ .



Nous montrons pour conclure deux exemples dans lesquels il faut aller au-delà de la TDLDA pour obtenir des spectres exploitables et fiables. C'est typiquement la situation obtenue lorsque l'on s'intéresse aux spectres d'absorption de la lumière par un solide.

Fig. 10a – Nanotube

Fig. 10b – Spectres de perte d'énergie d'un solide de nanotubes de carbone (A. Marinopoulos et al. 2001)



La fig. 11 montre le spectre d'absorption de l'arséniure d'aluminium. Le résultat TDLDA (vert) est loin de la courbe expérimentale (rouge). Par contre, un calcul TDDFT avec un noyau fxc que nous avons découvert, notamment en incluant une contribution à longue portée [11], donne la courbe noire en très bon accord avec les mesures.

Fig. 11 – Spectre d'absorption d'un solide d'arséniure d'aluminium (S. Botti et al., 2001). Rouge : expériences ; vert : TDLDA ; noir : nouveau noyau d'échange et corrélation (L. Reining et al. 2001 [11])

Pour finir, nous montrons un exemple où il est indispensable de résoudre l'équation de Bethe-Salpeter : il s'agit du spectre d'absorption de l'argon solide. Dans ce matériau, l'électron excité et le trou qu'il laisse dans les états occupés sont très fortement liés, et forment une espèce d'atome d'hydrogène. L'équation de Bethe-Salpeter contient tous les ingrédients nécessaires, comme on peut le voir dans la fig. 12 : on peut distinguer clairement les deux premiers pics de la série d'hydrogène présents dans le spectre expérimental (rouge) et dans celui de la solution de l'équation de Bethe-Salpeter (noir). Par contre, ces structures sont complètement absentes dans les résultats de toutes les

[11] L. Reining, V. Olevano, A. Rubio and G. Onida, Phys. Rev. Lett. (2002), cond-mat/0109434.

autres méthodes *ab initio* utilisées aujourd'hui (par exemple, dans les résultats RPA (bleu), TDLDA (rose) et GW sans interaction électron-trou (vert)).

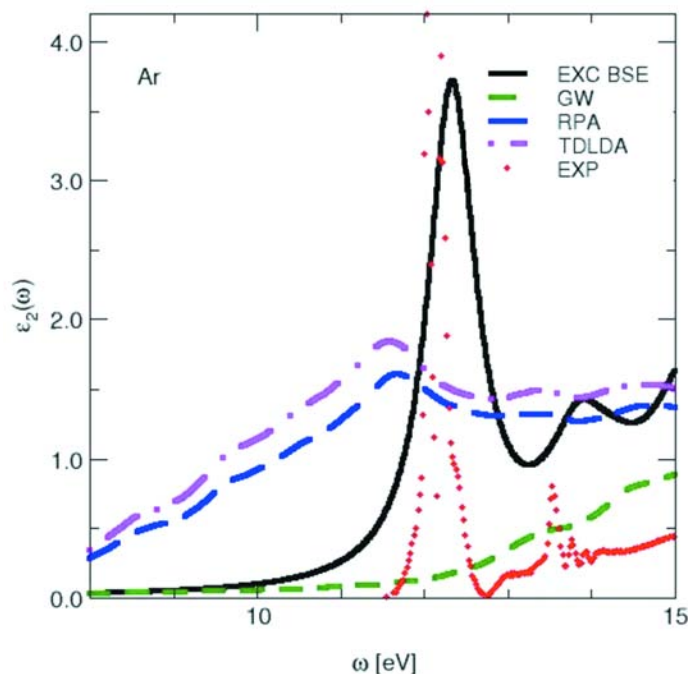


Fig. 12

Fig. 12 – Spectre d'absorption de l'argon solide (V. Olevano et al. 2001).

Aujourd'hui, les calculs *ab initio* peuvent donc apporter une réponse à beaucoup de questions dans le domaine de la spectroscopie, pour des systèmes très variés.

Outre toutes les informations purement scientifiques que l'on peut en tirer, ces résultats montrent l'utilité de coupler un travail de théorie « crayon-papier » avec celui du développement d'algorithmes et codes, avant d'arriver aux petites applications pour les validations et aux applications intensives pour les systèmes complexes comme les nanotubes. Cette synergie permet d'arriver à une description de la spectroscopie des matériaux qui est en même temps générale et fiable, donc **prédictive mais pas prohibitive** du point de vue numérique. Il s'agit de développer des outils qui permettent d'interpréter des spectres expérimentaux de systèmes complexes (comme les nanostructures), de prévoir les propriétés de matériaux nouveaux (comme ceux qui sont envisagés dans les cellules solaires), de mieux comprendre les effets des excitations électroniques (comme les dégâts d'irradiation). C'est un programme très vaste, et notre travail s'insère dans un effort commun au niveau européen, soutenu par le réseau RTN NANOPHASE [12] (*NANOScale Photon Absorption and Spectroscopy with Electrons*). Il a l'ambition de faire un pont entre la recherche fondamentale et les applications à des systèmes d'intérêt pour la société et le citoyen.

[12] <http://www-users.york.ac.uk/~rwg3/nanophase.html>