



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique de la matière condensée

Par :

Mr DAHMANI Mohammed

Sur le thème

Contribution à l'étude des propriétés dynamiques,
structurales et chimiques des composés de type
cristal défectif : étude du premier principe

Soutenue publiquement en 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr INAL Mokhtar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr OUAHRANI Tarik	Maître de Conférences A	Ecole supérieur des sciences appliquées Tlemcen	Directeur de thèse
Mr MERAD E. Abdelkarim.	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mr ELKEURTI Mohammed	Professeur	Université de Saïda	Examinateur
Mr BOUDALI Abdelkader	Maître de Conférences A	Université de Saïda	Examinateur
Meme Chiboub Fellah Fatima Zohra	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de Physique Théorique
BP 230, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Dr Tarik OUAHRANI maître de conférences classe A à École supérieure des sciences appliquées qui m'a dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Sa disponibilité permanente, son aide et sa compétence m'ont été d'un grand secours et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Mokhtar INAL, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Abdelkarim E. MERAD et Madame Chiboub Fellah Fatima Zohra, Professeurs à l'Université de Tlemcen, Mr ELKEURTI Mohammed Professeur à l'Université de Saïda et Mr BOUDALI Abdelkader Maître de Conférences A à l'Université de Saïda, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents et ma petite famille pour leur soutien inconditionnel de toujours.

Table des matières

1 Les composés Adamantine à vacants ordonnés	7
1.1 Présentation de la structure des composés Adamantine défectives	7
1.2 Transition de phase dans les composés Adamantine défectives	11
1.2.1 Propriétés ioniques des composés $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	11
2 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	16
2.1 Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	16
2.1.1 Equations de Schrödinger	16
2.2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	20
2.2.1 Échange et corrélation	24
2.2.2 Approximation de la densité locale	30
2.2.3 Approximation du gradient généralisé :	33
2.2.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	35
3 Concepts théoriques de l'analyse de la fonction d'onde	43
3.1 Description ELF de la liaison chimique dans les solides	44
3.1.1 Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.	51
4 Transition de phase dans les composés défectifs $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	55
4.1 Résultats et discussions	55
4.1.1 Étude des propriétés structurales et de la transition de phase	57
4.1.2 Étude des propriétés électroniques	59
4.1.3 Analyse de la topologie de la densité électronique	64

4.1.4	Analyse de l'effet de la pression par la méthode AIM	70
4.1.5	Analyse de l'effet de la pression par la méthode ELF	73

Table des figures

1.1	Schéma des atomes dans les OVCs de la famille AB_2X_4 dans : (a) une structure de chalcopryrite effective (DC); (b) structure ordonnée stannite (DS);(c) structure ; pseudocubique ordonnée (PC);	8
1.2	Coordonnées atomiques et tétraèdres des anions centrés des structures de la chalcopryrite défective (S_4^2) et de la stannite défective (D_{2d}^{11}) . La figure affiche l'assemblage à courte portée et les coordonnées atomiques pour les deux structures tétragonale. D'une manière tout à fait formelle, on passe d'un symmerty à une autre en échangeant les positions de l'atome B^* et du site vacant (\square).	10
1.3	structure désordonnée du rocksalt $Cu_2Hg\square I_4$, ici il ya la cellule ressemble à 2 structures NaCl empilée selon l'axe des z	12
2.1	(a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou	25
3.1	Chaque demi-espace contient deux électrons de spin opposés et la densité est supposée être constante. La population $\bar{N}(r)$ du volume d'échantillonnage étant notée q , La population de pair antiparallèle de l'échantillon est également constante et égale à $q^2/2$. La composition de paires de spin est identiquement égale à zéro lorsque l'échantillon est entièrement dans le même demi-espace, il atteint son maximum lorsque l'échantillon traverse la frontière	46
3.2	Domaines de localisation de la molécule de CO, $\eta=0.8$	51

4.1	Les figures (a) et (b) donnent le graphique de l'évolution de l'énergie totale par rapport au volume et (c) et (d) la fonction ΔG calculée pour toutes les transitions de phase impliquées pour les composés Stannite $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et chalcopyrite effective $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	60
4.2	Représentation des zones de brillouin des phases $\text{I}\bar{4}$ et $\text{I}\bar{4}2\text{m}$	61
4.3	Tracé de la structure de bande le long des points de haute symétrie juxtaposé à la densité d'état totale calculé par l'approche Mbj-LDA , à droite celle du composé stannite $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et à gauche et du composé chalcopyrite effective $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	62
4.4	Représentation des densités partielles des deux composés $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ Lignes croisées pour la phase β , et lignes inclinées de la phase métallique	63
4.5	Évolution du gap en fonction du rapport de compression (V/V_0), de gauche à droite 100%, 95%, 90% et 85%, cas du composé $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$. les calculs sont effectués via la Mbj-LDA. ici le chevauchement de la bande au niveau de Fermi au point de haute symétrie Z, confirme l'état métallique.	64
4.6	octaèdres primaires représentant quelques points critiques	66
4.7	Représentation 2D de la densité électronique et sa topologie en deux plans différents des composés (A) $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et (B) $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ dans leurs phases β	68
4.8	Représentation 2D de la densité électronique et sa topologie en deux plans différents du composés $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ dans sa phase rock salt	69
4.9	Bassains atomiques des ions Hg, Ag et I dans le composé $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	69
4.10	Diagramme unidimensionnelle de la fonction de localisation électronique le long de la liaison Cu-I-Hg dans le composé $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	71
4.11	Représentation de quelques attracteurs non nucléaires sur différent plans sur la phase métallique du $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	71
4.12	tracé du contour 2D de la fonction de localisation électronique avec iso-surface ELF = 0.83 pour : (a) le $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$, (b) le chalcopyrite déféctif $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$, (c) rocksalt effectif $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et (d) rocksalt effectif du $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$	74

4.13 Domaines de localisation des phases semi-conductrices et métalliques de nos composés, visualisé par un isosurface $ELF = \eta = 0.36$ pour le cas métallique et $ELF = \eta = 0.84$ pour les semi-conducteurs	75
4.14 Top, évolution de la liaison $Hg - I$ en fonction de pression et en bas, planéité ($f\bar{a}$) and rapport (c/a) par rapport à la pression dans le composé $\beta-Cu_2HgI_4$	76
4.15 Évolution des attracteurs de valence des trois bassins $V(I)$ par rapport à la pression pour le composé $\beta-Cu_2HgI_4$. Les bassins rassemblés par un ellipse bleu sont les liaisons ionique et les autre métalliques.	77
4.16 (en haut) Isosurfaces 3D de la fonction ELF et (en bas) leurs profils correspondant 1D ELF le long de la direction de liaison cas des solides Al (fcc) et C-diamant.	78

Liste des tableaux

1.1	Positions de Wyckoff des structures stannite et chalcopyrite effectives.	9
3.1	Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.	50
3.2	Signification Chimique des bassins de la fonction ELF	50
3.3	Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.	51
4.1	Les constantes de réseau, a et c , le module en bulk $B0$ et les positions atomiques internes positions $\{u, v, x, y, z\}$ pour le $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et le $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ dans leurs structures β et NaCl défective, comparées aux données expérimentales existantes.	59
4.2	charges et volumes locaux du $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ dans sa structure β	67
4.3	charges et volumes locaux du $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ dans sa structure β	67

Résumé

La spécificité de ce travail réside dans l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur deux polymorphes de la famille des Adamantine défectifs, notamment le Ag_2HgI_4 et le Cu_2HgI_4 . Ces deux composés subissent des changements fascinants dans leurs caractéristiques physiques et chimiques lorsqu'ils sont soumis à une pression extrême, c'est-à-dire une métallisation. Du fait que ce comportement trouve son implication dans la liaison électronique qui autrement le caractérise chimiquement : une prédiction des propriétés globales via la formalisation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est entamée. D'un point de vue local ou microscopique, nous avons choisi de faire une analyse topologique par deux approches, celle de l'atome dans une molécule (AIM) et de la fonction de localisation électronique (ELF). Le facteur clé trouvé de la fermeture du gap est en fait due à une dégénérescence des bandes électroniques et plus étroitement à un raccourcissement des distances atomiques causé par l'augmentation du degré d'ionité lorsque le rapport c/a diminue. Ce comportement pousse les deux composés à subir une transition ordre désordre vers une structure plus dense de caractère métallique. Ce travail est étayé par une mosaïque de résultats théoriques qui devraient également contribuer à comprendre ce phénomène dans d'autres systèmes solides.

Abstract

The specificity of this work lies in the study of the effect of hydrostatic pressure on two polymorphs of the defective Adamantine family, in particular the Ag_2HgI_4 and the Cu_2HgI_4 ones. These two compounds undergo a fascinating change in their physical and chemical characteristics when subjected to extreme pressure, i.e. a metallization. Because this behavior finds its involvement in electronic bonding that otherwise chemically behaves : a prediction of the global properties via the formalization of the density functional theory (DFT) is initiated. From a local or microscopic point of view, we have chosen to perform a topological analysis using two approaches : the atom in a molecule (AIM) and the electron localization function (ELF). The key factor found to the closure of the band gap is in fact, due to degeneracy of the electronic bands structure and more closely to a shortening of the atomic distances caused by the increase of the ionicity degree when the ratio c/a decreases. This fact pushes the two compounds to undergo an order-disorder transition to a denser structure with metallic character. This work is supported by a mosaic of theoretical results that should also help to understand this phenomenon in other solid systems.

Introduction Générale

Avant propos

LA pression est maintenant un moyen très répandue à la fois pour l'étude de la nature des substances et des phénomènes qui se produisent en eux, et plus encore, un moyen d'obtention de nouveaux matériaux (synthèse sous haute pression) sous un traitement d'hydro-extrusion. Depuis les études pionnières menées à des pressions élevées de P. Bridgman; la gamme des organisations et individus impliqués dans la recherche dans ce domaine a été exceptionnellement étendue; par exemple, seuls les enquêtes réalisées aux États-Unis sont représentées par plus de 200 laboratoires et entreprises, et de vastes recherches sont menées par tout dans le monde. Il y a d'ailleurs de célèbre collection de sept volumes des œuvres sélectionnées par P. Bridgman [1], un grand nombre de monographies, de comptes rendus de conférences et de communications sélectionnées sur cette question.

En effet, sous l'effet d'une pression, de nouvelles modifications polymorphiques apparaissent. Elle peuvent déplacées un système de son état d'équilibre et provoquer des changements souvent radicaux, donnant lieu à des diagrammes de phase et, par conséquent, un changement dans les schémas d'équilibres métastables (sans diffusion) et des transformations à température sans diffusion (martensitique). Elle influe sur le taux de diffusion [2] et sur la cinétique de diffusion des transformations de phases (à la fois par des changements dans le stimulus des transformations thermodynamiques et en changeant la cinétique des paramètres du système) [3, 4]. Le ralentissement des transformations de diffusion peut conduire à l'apparition de transformations martensitiques dans les substances; dans lequel ils ne sont généralement pas observés en raison de l'évolution rapide de ces transformations. Enfin, l'utilisation de la pression permet de suivre la transformation à une température constante et une pression variable; en changeant la force d'entraînement de la transformation thermodynamique, à savoir de distinguer les effets du stimulus thermodynamique et de la mobilité thermique des atomes. Cette fonctionnalité est également unique, étant donné, qu'à une pression normale, l'augmentation de la transformation thermodynamique : ce relance en augmentant la surfusion qui est accompagnée par des changements

de température.

Dans cette thèse, nous allons passer en revue les principaux résultats obtenus dans notre étude d'une sélection de composés Adamantins ou défectifs sous l'effet d'une pression élevée. Ici nous accordons une attention spéciale aux transitions de phase induites par la pression de nature hydrostatique. L'étude des transitions de phases des composés objet de cette thèse ($\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et du $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$) sont traditionnellement menées sous l'effet de la température [5]. Cependant, de nombreuses mesures de diffusion Raman et d'absorption optique [6, 7, 8, 9] stipulent que sous l'effet de la pression, la famille des cristaux défectifs peut également subir des processus de transition ordre-désordre. Le but du travail principal n'est pas de donner une prédiction simple des propriétés de nos composés mais il est dual, c.-à-d. on s'intéresse aussi au point de vue phénoménologique des transitions qui se manifestent lors de l'application de la pression. En fait, à cause de fortes corrélations électroniques de nos composés, des états de la matière donnent lieu à des propriétés quantiques, se manifestant directement à l'échelle macroscopique. Les instabilités structurales, résultent de la compétition entre le réseau atomique (ou moléculaire) et le système électronique. La distorsion dynamique du premier induit une modulation spatiale du deuxième : d'où une transition résultantes dite de Peierls [10]. Cette instabilité structurale peut être vue comme une condensation de paires électron-trou possédant un effet rétroactif sur le réseau lui-même. En effet, la densité électronique modulée agit comme un écran vis-à-vis du réseau en réduisant la dynamique des molécules, ce qui se traduit par un ramollissement de la fréquence du phonon quand la température diminue. Le propos de notre étude n'est pas d'étudier cette transition d'un point de vue quantique, mais d'analyser ce phénomène dans nos composés et cela en s'intéressant à l'effet de la fonction d'onde elle-même. En fait, sous l'effet de la pression : la distorsion se manifeste par un changement de liaison atomique et delà par un changement radical de la phase semi-conducteur à la phase métallique.

Dans les systèmes cristallins, la caractérisation des changements chimiques induits par des variables thermodynamiques est d'une importance capitale dans une variété de champs scientifiques fondamentaux en chimie du solide. Cela étant l'état structurelle, énergétique, et à la compréhension de l'environnement de la liaison locale des constituants atomiques de la matière, et implique des modifications au sein même de la structure cristalline, ou

entre différents polymorphes lors d'une transition de phase solide-solide. Des informations détaillées sur la dépendance de la pression et de température sur la géométrie et de la stabilité de phase de différentes structures cristallines est actuellement disponible auprès des expériences de diffraction de neutrons ou de rayons X, ainsi que ceux assistées par simulations par ordinateur [11, 12]. D'autre part, la description atomistique interne des phénomènes décrivant le mécanisme de transformation, doivent généralement recourir à des modèles martensitique ou à la dynamique moléculaire. Leur validité repose sur la comparaison avec les données mesurées ou les propriétés de transition de phase prédit [13, 14]. En ce qui concerne la modification du réseau de liaison chimique, l'application des formalismes quantitatives et rigoureux basée sur l'analyse topologique de domaines scalaire ; devrait fournir un degré de succès dans l'état solide semblable à celui qu'ils ont eu dans le domaine moléculaire (voir Ref. [15]). A cet égard, la fonction de localisation électronique (ELF), peut fournir la base pour une riche caractérisation de la chimie de nos composés qui mérite d'être exploitées en détail. L'objectif principal de cette thèse est d'illustrer comment l'analyse ELF peut contribuer à la compréhension des changements chimiques des composés Ag_2HgI_4 et du Cu_2HgI_4 soumis à une pression hydrostatique.

Bibliographie

- [1] P.W. Bridgman, Collected Experimental Papers, Vol. I–VII, Cambridge, Mass., Harvard Univ. Press, (1964).
- [2] D. Lazarus, N. Nachtrieb , in : Solids under high pressure, Mir, Moscow, (1966).
- [3] E.I. Estrin, in : Problems of Physical Metallurgy, Ed. G.V. Kurdyumov, Metallurgiya, Moscow, Issue 2, **6** (1973).
- [4] E.I. Estrin , in : Problems of Physical Metallurgy, Ed. G.V. Kurdyumov, Metallurgiya, Moscow, No. 5, **28** (1978).
- [5] J. I. Mcomber, D. F. Shriver, M. A. Ratner J. R. Ferraro, P. Labonville Walling, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 903-909 (1982).
- [6] V. V. Ursaki, I. I. Burkalov, I. M. Tiginyanu, Y. S. Raptis, E. Anastassakis, and A. Aneda, *Phys. Rev. B* **59**, 257 (1999).
- [7] R. Vilaplana, M. Robledillo, O. Gomis, J. A. Sans, F. J. Manjón, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I. M. Tiginyanu,⁴ and V. V. Ursaki, *J. Appl. Phys.* **113**, 073510 (2013)
- [8] O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjón, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Munõz, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, D. Santamaría-Pérez, I. M. Tiginyanu, and V. V. Ursaki *J. Appl. Phys.* **111**, 013518 (2012) .

- [9] O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjón, D. Santamaría-Pérez, D. Errandonea, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I. M. Tiginyanu, and V. V. Ursaki, *J. Appl. Phys.* **113**, 073510 (2013).
- [10] R. Peierls. In *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, Oxford UK (1955).
- [11] R. J. Nelmes y M. I. McMahon. Academic, New York, (1998).
- [12] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R. J. Needs. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 863 (2003).
- [13] A. Martín Pendás, J. M. Recio, E. Francisco, V. Luaña. *Phys. Rev. B* **56**, 3010, (1997).
- [14] A. R. Oganov y S. Ono. *Nature*, **430**, 445, (2004).
- [15] M. Gatti. *Z. Kristallogr.*, **220**, 399 (2005)

Chapitre 1

Les composés Adamantine à vacants ordonnés

1.1 Présentation de la structure des composés Adamantine défectives

Les composés Adamantine [1, 2] possédant des vacants ordonnés (ordered-vacancy compounds) (OVCs) sont dite défectives, ils constituent une classe de composés dérivés de la structure des semi-conducteurs binaires AX de diamant ou de zinc blende (espace group (S.G.) F-43m, No=216, Z=4). Ils ont un nombre déséquilibré d'anions et de cations (ils ont un anion plus); ainsi, un site du cation est occupé par un poste vacant dans un mode ordonnée et stœchiométrique. Dans les OVC, les cations sont coordonnés en tétraèdre, pendant que les anions sont entourés par trois cations et un poste vacant. La famille OVC inclue des composés binaires B_2X_3 , comme les sesquioxydes et les sesquilinéaires et des composés ternaires de type AB_2X_4 .

En particulier, beaucoup de composés $A^{II}B_2^{III}S_4$ peuvent être des métaux bivalents et trivalents, ils se cristallisent habituellement à conditions ambiantes dans des structures quadratiques. Les seules exceptions connues parmi ces sulfures est ceux avec un atome B =In, qui se cristallisent curieusement dans la structure spinelle. L'adamantin OVC constitue une classe de semi-conducteurs exposant des propriétés extraordinaires

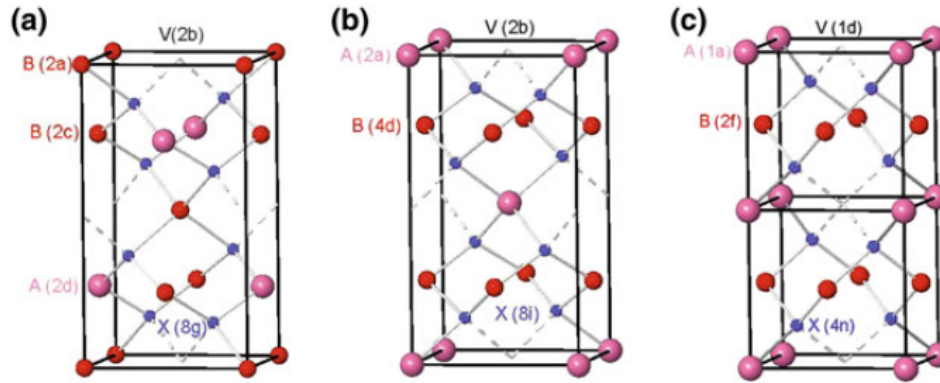


FIGURE 1.1 – Schéma des atomes dans les OVCs de la famille AB_2X_4 dans : (a) une structure de chalcopyrite effective (DC); (b) structure ordonnée stannite (DS);(c) structure pseudocubique ordonnée (PC);

et inhabituelles. Cela est dû au fait, qu’elles ont un nombre différent d’anions et de cations. Contrairement à la structure de zinc blende, ces cations/anions non équivalents sont situés dans des sites de Wyckoff différents. Le dédoublement de la cellule cubique unitaire zincblende le long de l’axe de c les forcent à se cristalliser dans un groupe d’espace tétraédrique qui leur fournit des propriétés spéciales non présentes dans les composés cubiques de type zincblende. En particulier, ils ont des applications importantes dans l’optoélectronique, comme piles solaires, et dans l’optique non linéaire [1, 2, 3, 4].

Du point de vue théorique, l’OVC est aussi important dans la physique de l’état du solide, du fait qu’elles nous permettent de comprendre le rôle joué par les postes vacants dans les propriétés physiques et chimiques des solides. Notez qu’ils constituent un pont entre les matières du défaut et le matériel parfait. En plus, le ternaire OVC de la famille AB_2X_4 forme un intérêt pour l’étude des transitions de phase ordre-désordre se produisant dans les semi-conducteurs tétraédriques, comme les chalcopyrites ABX_2 [5], beaucoup de ternaires OVC subissent des transitions ordre-désordre à une température croissante. Ils cristallisent typiquement aux conditions ambiantes dans une des trois structures tétraédriques suivantes : (i) la structure ordonnée de la chalcopyrite défective (D.C) structure (S.G. I-4, No. 82, $Z = 2$) montrée sur la figure 1.1a; (ii) la structure à défaut ordonnée stannite (DS) (S.G. I-42 m, No. 121, $Z = 2$), aussi connue comme défaut famatinite (figure 1.1b);

TABLE 1.1 – Positions de Wyckoff des structures stannite et chalcopyrite effectives.

$I\bar{4}(S_4^2)$	$I\bar{4}2m(D_{2d}^{11})$	x	y	z
A	A	0	0	0
□	B*	1/2a	0	1/4c
B	B	0	1/2a	1/4c
B*	□	1/2a	1/2a	0
c		xa	ya	zc
	c	ua	ua	vc

et (iii) la structure ordonnée pseudo cubique (PC) structure (S.G. P-42 m, No. 111, Z = 1) montrée sur la figure [1.1c](#).

Les semi-conducteurs de type II-III₂-VI₄ ont été synthétisés pour la première fois en 1950 par Hahn [\[6\]](#). Ces composés se forment dans le système des solutions solides A²C^{VI}-B₂^{III}C₃^{VI}, lorsque le rapport des deux composés binaires est de un. On peut classer ces composés comme des dérivés des composés binaires A^{II}B^{VI} avec des atomes de substitution dont les valences sont deux et trois. La structure peut en effet être déduite par substitution successive dans la structure ZnS blende. En doublant la structure sphalérite et en remplaçant deux atomes A^{II} par A^I et A^{III}, on obtient la structure chalcopyrite. A partir de cette cellule, si on remplace quatre atomes A^I par deux A^{II}, on obtient la maille A^{II}B₂^{III}C₄^{VI}. De cette façon, elle diffère de celle de la chalcopyrite par la présence de deux sites métalliques vacants [\[7\]](#). Selon Hahn, la structure thologallate, avec des atomes métalliques en coordinence tétraédrique, apparaît seulement lorsqu'il existe un anion ayant un important effet de polarisation sur ces atomes. L'ordre des cations et des lacunes induit un rapport c/a supérieur à un, jusqu'à c/a = 2. Les lacunes des tétraèdres, qui sont relativement petites, sont déformées pour les séléniures. L'existence de la phase $I\bar{4}$ (S_4^2) (par rapport à $I\bar{4}2m$ (D_{2d}^{11})) avec ordre, s'explique par une distribution plus régulière des électrons entre différents plans du réseau, donnant ainsi un caractère plus proche de celui

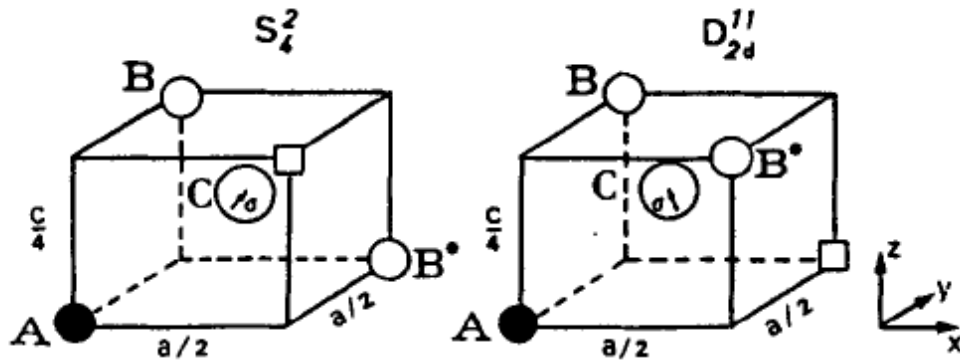


FIGURE 1.2 – Coordonnées atomiques et tétraèdres des anions centrés des structures de la chalcopirite défective (S_4^2) et de la stannite défective (D_{2d}^{11}). La figure affiche l'assemblage à courte portée et les coordonnées atomiques pour les deux structures tétragonale. D'une manière tout à fait formelle, on passe d'un symmety à une autre en échangeant les positions de l'atome B^* et du site vacant (\square).

du ZnS blende. Ils ont un site cationique vacant et ordonné de façon stœchiométrique ; à savoir, une stœchiométrie vacante située aux positions de Wyckoff fixes dans la cellule unitaire [8]. Les mesures par diffraction de rayons X effectuées par Hahn ont montrées que les homologues de $Ag_2Hg\Box I_4$ de $Cu_2Hg\Box I_4$ possèdent des structures différentes. Bien que les deux cellules unitaires dérivent de la structure chalcopirite, il existe une distribuant de $4 \times Cu/Ag^+$, $2 \times Hg^{2+}$ et $2 \times \Box$ (\Box étant une lacune) en différentes manières sur les huit sites cationiques, leurs groupes spatiaux sont $I\bar{4}$ pour le β - $Ag_2Hg\Box I_4$ et $I\bar{4}2m$ pour le β - $Cu_2Hg\Box I_4$.

Les cations Ag et Hg forment des tétraèdres AgI_4 et HgI_4 séparées, mais l'anion est maintenant entouré d'une paire d'atomes Hg, un atome Ag et un site vacants (\square). La position particulière des postes vacants dans le réseau cristallin produit une faible symétrie. Les trois cations entourant l'anion, occupent les sites équivalent de sorte que l'anion est libre de se déplacer dans toutes les directions à l'intérieur du tétraèdre $I(AgHg_2\Box)$. En conséquence, la position de l'anion d'équilibre est fixée par un ensemble de coordonnées indépendantes (x, y, z) . Dans la structure stannite β - $Cu_2Hg\Box I_4$, les cations de mercure sont répartis sur les sites équivalent du cristal, de sorte qu'une seul liaison Hg-I est présente à l'intérieur de la distance du tétraèdre $I(CuHg_2\Box)$. Cela implique que l'anion doit être

décalé d'une quantité égale le long des directions x et y et ses coordonnées de position internes deviennent (u, u, v) , voire tableau [1.1] et figure [1.2].

1.2 Transition de phase dans les composés Adamantine défectives

Toutes les familles de composés de forme AB_2X_4 ont une chose en commun, ils ont un certain nombre de cations asymétrique et d'anions par unité de formule. Donc du point de vue des transitions de phase structurelles, ces composés sont enclins à subir un processus ordre-désordre dans différentes conditions de pression et de température où les cations peuvent se mélanger avec les postes vacants sur les sites de cations et remplir aux exigences de structures de haute symétrie. Des transitions de phase ordre-désordre induites par la température ont été étudiées dans plusieurs composés adamantins AB_2X_4 [9, 10, 11, 12, 13, 14]. En particulier, beaucoup de composés $A^{II}B_2^{III}S_4$ subissent une transition de phase vers la structure désordonnée du zinc blende (DZ) sur une température croissante. Bernard et Zunger suggéré que les transitions ordre-désordre induites par la température devraient être subit par des phases intermédiaires de désordre partiel entre les phases entièrement commandées à basse température et les phases entièrement désordonnées de haute température suivant deux étapes de désordre [15]. D'autre part, plusieurs autres composés subissent une transition de phase vers la structure désordonnée du rock-salt (DR) (fig. [1.3]) et cela sous une pression croissante. Aussi, plusieurs travaux ont suggérés que les transitions de phase causées par la pression et de type ordre-désordre dans les OVCs, devraient également se produire par l'intermédiaire de phases médiatrices du désordre partiel des cations/vacants [16, 17, 18].

1.2.1 Propriétés ioniques des composés $Ag_2Hg\Box I_4$ et $Cu_2Hg\Box I_4$

Contrairement à la plupart des conducteurs électriques dans lesquels les électrons se déplacent en réponse à une tension appliquée, des conducteurs ioniques tels que (le $Cu_2Hg\Box I_4$ et le solide lié, $Ag_2Hg\Box I_4$) peuvent transporter un courant dû à la capacité de

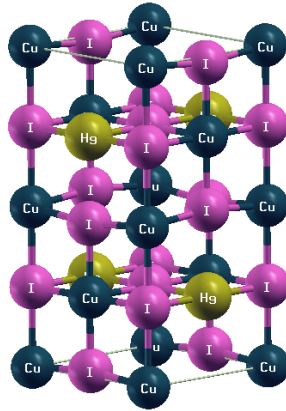


FIGURE 1.3 – structure désordonnée du rocksalt Cu_2HgI_4 , ici il ya la cellule ressemble à 2 structures NaCl empilée selon l'axe des z .

leurs ions à se déplacer en réponse à une tension appliquée. Les conducteurs ioniques sont les analogues solides de solutions d'électrolytes, ce qui conduit également l'électricité par l'intermédiaire du mouvement des ions. Cela transporte également de l'électricité par le mouvement des ions. Des conducteurs ioniques sont généralement divisés en deux catégories - ceux qui conduisent des cations, et ceux qui conduisent des anions. Cette dernière catégorie est d'une importance cruciale pour alimenter des applications de piles, qui exigent un matériau capable de conduire l'oxygène sous la forme d'ions O^{-2} à travers une barrière solide. Au-dessus de sa température de transition, le Cu_2HgI_4 présente une conductivité ionique. Cinq huitièmes des trous tétraédriques et tous les trous octaédriques formés par les ions iodure sont vacants, et ces sites ouverts fournissent un mécanisme possible pour les petits cations de cuivre pour se déplacer à travers le cristal par un transport de charge. C'est le plus facile pour un cation de cuivre pour sauter entre les trous tétraédriques en se déplaçant vers un trou octaédrique puis le nouveau trou tétraédrique, plutôt que sautant directement entre les trous tétraédriques. Une telle conductivité ionique substantielle est rare en solides ioniques.

Bibliographie

- [1] A. MacKinnon, Tables of numerical data and functional relationships in science and technology, vol. 17. Springer-Verlag, Berlin, p. 124 (1985)
- [2] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu Wide-gap A(II)B(III)₂C(VI)₄ semiconductors—optical and photoelectric properties, and potential applications (review). *Sov Phys Sem USSR* **19**,121–132 (1985)
- [3] J.E. Bernard, A Zunger Ordered-vacancy compound semiconductors : pseudocubic CdIn₂Se₄. *Phys Rev B* **37**,6835–6856 (1988)
- [4] X. Jiang, W.R.L. Lambrecht Electronic band structure of ordered vacancy defect chalcopyrite compounds with formula II-III₂-VI₄. *Phys Rev B* **69**, 035201(8) (2004)
- [5] T. Ouahrani, Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2011)
- [6] V. H. Hahn and W. Klinigler, *Z. Anorg. Chem.* **263** 177 (1950).
- [7] I Berger and D. Prochuchan, *Ternary diamon like semiconductors* édité par Soviet Physics Semiconductors, Consultants Bureau -New York- London p 80 (1969).
- [8] A. MacKinnon Tables of Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Landolt-Börnstein New Series, Group III) vol 17, ed O Madelung, M Schulz and H Weiss (Berlin : Springer) p 124 (1985).

- [9] L Garbato, F Ledda, A Rucci Structural distortions and polymorphic behavior in ABC_2 and AB_2C_4 tetrahedral compounds. *Prog Cryst Growth Charact* **15**, 1–41 (1987)
- [10] IM Tiginyanu, VV Ursaki, VN Fulga Order-disorder phase transition in the cation sublattice of $ZnGa_2Se_4$. *Sov Phys Semicond* **23**, 1069–1070 (1989)
- [11] M Dietrich, S Unterricker, M Deicher, A Burchard, R Magerle, W Pfeiffer, D Forkel-Wirth, IM Tiginyanu, NA Moldovyan Quadrupole interaction in defect chalcopyrite semiconductors studied by PAC. *Cryst Res Technol* **31**(S2),853–856 (1996)
- [12] Dietrich M, Unterricker S, Deicher M, Burchard A, Magerle R, Pfeiffer W, Forkel-Wirth D, Tiginyanu IM, NA PAC Moldovyan Investigation of ordered vacancy semiconductors of type $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. *Hyperfine Interact C* **1**, 242–245 (1996)
- [13] . P Alonso-Gutiérrez, ML Sanjuán, MC Moron Thermally activated cation ordering in $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Ga_2Se_4$ single crystals studied by Raman scattering. *Phys Status Solidi C* **6**,1182– 1186 (2009)
- [14] D Caldera, M Morocoima, M Quintero, C Rincon, R Casanova, P Grima On the crystal structure of the defective ternary compound $ZnGa_2Se_4$. *Solid State Commun* **151**, 212–215 (2011)
- [15] JE Bernar, A Zunger Ordered-vacancy compound semiconductors : pseudocubic $CdIn_2Se_4$. *Phys Rev B* **37**,6835–6856 (1988)
- [16] II Burlakov, YS Raptis, VV Ursaki, E Anastassakis Order-disorder phase transition in $CdAl_2S_4$ under hydrostatic pressure. *Solid State Commun* **101**, 377–381 (1997)
- [17] VV Ursaki, II Burkalov, IM Tiginyanu, YS Raptis, E Anastassakis, A Aneda Phase transitions in defect chalcopyrite compounds under hydrostatic pressure. *Phys Rev B* **59**,257– 268 (1999)
- [18] S Meenakshi, V Vijyakumar, BK Godwal, A Eifler, I Orgzall, S Tkachev , Hochheimer HD High pressure X-ray diffraction study of $CdAl_2Se_4$ and Raman study of

AAl_2Se_4 (A = Hg, Zn) and $CdAl_2X_2$ (X = Se, S). *J Phys Chem Solids* **67**, 1660–1667
(2006)

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

2.1 Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste

2.1.1 Equations de Schrödinger

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué par N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$. En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (2.1)$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(T + U + V + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (2.2)$$

où l'on définit les termes comme suit :

◇ Énergie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (2.3)$$

◇ Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

◇ Énergie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (2.5)$$

◇ Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (2.6)$$

où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

◇ Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (2.7)$$

où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

◇ Énergie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.8)$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation dite de **Born-Oppenheimer**.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (2.1) exige des moyens encore inexistants aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.1) : où E est l'énergie de l'état fondamental, décrit par Ψ .

D'autre part, les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle

de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas elle à seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [1], qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. À chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.9)$$

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [2], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les

succès de la DFT sont bâtis.

2.2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références [3, 4].

La DFT s'est donnée pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [5] :

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel V on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable.

$$V(\vec{r}) \longrightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (2.10)$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3 \vec{r}_2 \dots \int d^3 \vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.11)$$

Quand bien même, la fonction d'onde contiendrait à la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à $6(N + M)$ variables (en tenant compte des variables de spins). Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement coûteux en temps de calcul et en précision. le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) va nous assurer que pour l'état fondamental ψ_0 , la relation entre la densité du fondamental

ρ_0 et le potentiel est bijective, c'est à dire que l'on a en plus :

$$\rho_0(\vec{r}) \longrightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow V(\vec{r}) \quad (2.12)$$

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

- ◊ L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$,
- ◊ Pour un potentiel V et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ [6, 7]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [8] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation [9]. Elle comporte deux étapes :

- ◊ les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique T_e de manière exacte,
- ◊ le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des « corrections » aux autres termes.

Si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les N_{occ} états occupés

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = 1 \quad (2.13)$$

où f_i , qui peut être fractionnaire [10], est le nombre d'occupation de l'orbitale i . Pour

traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (2.13) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [11] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow), avec $N_e^{\uparrow} + N_e^{\downarrow} = N_e$.

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{tot}^{KS} &= \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\ &- \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.15)$$

où T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons. Les termes Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham [12, 13] :

$$\begin{aligned}
F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\
&= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\
&= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\
&= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{V - V_H}_{V_x} \\
&= T_0 + V_H + \underbrace{V_c - V_x}_{V_{xc}}
\end{aligned}$$

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{\mathcal{H}^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (2.16)$$

avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (2.17)$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (2.18)$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.19)$$

Dans les équations (2.16), ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (2.20)$$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (2.21)$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité dans tous les autres points de l'espace et que sa détermination est loin d'être une opération triviale.

Le problème connu sous le nom de self-interaction, qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes, est aussi un point important à mentionner. Du fait que la densité amalgame tous les électrons, le terme de Hartree de l'énergie (éq. (2.15)) contient des termes en trop : tout se passe comme si chaque électron était en interaction coulombienne avec lui-même, en plus des autres. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas [14], mais pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [15].

À ce stade, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, excepté le terme d'échange-corrélation, sur lequel nous allons maintenant porter notre attention.

2.2.1 Échange et corrélation

Position du problème

Le principe de Pauli est illustré par un espace (dont la forme reste à définir, mais qu'on peut considérer comme sphérique) entourant l'électron dans la distribution des spins pa-

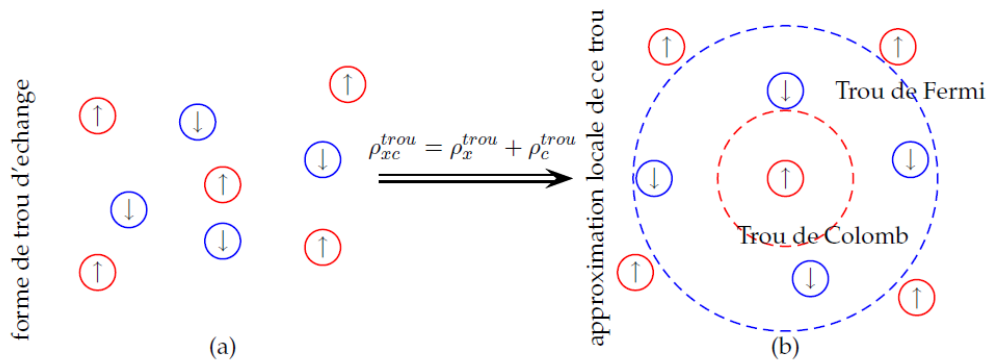


FIGURE 2.1 – (a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou

rallèles qualifié de trou de Fermi, c'est une sphère de densité électronique constante équivalente à la charge d'un électron. De cet espace vide autour de l'électron, une charge équivalente à $(\pm\frac{1}{2})$ est exclue. Ce trou accompagne l'électron lors de son déplacement et rend compte de l'échange (c.à.d que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment), ceci influe sur l'énergie par une petite quantité appelée énergie d'échange E_x . Un trou de corrélation doit être imaginé pour les électrons de spin opposé car les mouvements des électrons sont corrélés par des interactions coulombiennes. Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron. Le trou d'échange et de corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit .

La densité électronique, puisqu'elle est définie à partir d'un point de vue de type particules indépendantes, ne suffit pas pour étudier en détail les effets d'échange-corrélation. Pour cela, il faut également s'intéresser à la densité de paires, qui peut être vue comme la probabilité de trouver deux électrons en interaction dans deux éléments de volume donnés.

On peut la définir de la manière suivante :

$$\rho_2(r, r') = \rho(r)\rho(r')(1 + f(r, r')) \quad (2.22)$$

La fonction f est appelée facteur de corrélation et traduit le fait que les électrons interagissent. Le cas $f(r, r') = 0$ correspond à l'absence d'interaction et conduit à l'apparition du problème de self-interaction, puisque ρ_2 se somme alors à N_e^2 au lieu de $N_e(N_e - 1)$ (qui correspond au nombre d'interactions entre électrons possibles).

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de trois sortes. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale Ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit, et se manifeste au niveau de la densité de paires par la relation $\rho_2(r, r') = 0$. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. Il est à noter qu'il n'a pas lieu pour des électrons de spin opposé. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant Ψ .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation. Pour être correctement pris en compte, ce dernier nécessite l'utilisation d'un grand nombre de déterminants de Slater pour décrire la fonction Ψ . Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

De par sa définition même, l'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie cinétique réelle,

à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Afin d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale et le potentiel effectif, la DFT s'est dotée d'un outil très pratique : le trou d'échange-corrélation. Il sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Il est défini par l'expression :

$$h_{xc}(r, r') = \frac{\rho_2(r, r')}{\rho(r)} - \rho(r') \quad (2.23)$$

où le premier terme représente la probabilité conditionnelle (notée $P(r'|r)$ dans la suite) de trouver un électron en r' sachant qu'il y en a déjà un en r . Puisqu'il traduit une diminution de la densité électronique, le trou d'échange-corrélation est habituellement négatif.

Par définition, le trou d'échange-corrélation vérifie la relation suivante :

$$\int dr' h_{xc}(r, r') = -1 \quad (2.24)$$

puisqu'il est censé corriger le problème de self-interaction ; la distribution de charge du trou contient en effet exactement un électron. Cette règle montre par ailleurs que plus le trou est profond, et plus il est localisé [16]. Tout se passe en fait comme si un électron « creusait un fossé » autour de lui afin d'empêcher les autres d'approcher.

Pour déterminer de quelle manière l'énergie d'échange-corrélation est reliée à ce trou, il faut revenir à la définition de l'énergie d'interaction électrostatique :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.25)$$

soit en fonction de h_{xc} :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)h_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (2.26)$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie de Hartree. Le deuxième terme, qui corres-

pond exactement à l'énergie d'échange-corrélation, peut être vu comme l'interaction de chaque électron avec la distribution de charge de son trou d'échange-corrélation, et prend en compte tous les effets énumérés précédemment. L'intérêt du trou d'échange-corrélation apparaît dès lors évident : mieux on connaîtra ses caractéristiques, et plus les modèles développés s'approcheront de la réalité.

L'approche conventionnelle consiste à traiter séparément l'échange et la corrélation. À cet effet, h_{xc} est divisé en deux contributions :

$$h_{xc}(r, r') = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r, r') + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r, r') \quad (2.27)$$

h_x désigne la partie échange, h_c la partie corrélation et les σ_i correspondent aux spins considérés. La raison d'être de cette séparation est purement pratique : le premier terme, h_x , peut être obtenu dans l'approximation de Hartree-Fock. De plus, de par son origine (l'antisymétrie de Ψ), ce terme est prédominant, et par la définition même de la probabilité conditionnelle $P(r'|r)$, on a :

$$\int dr' h_x(r, r') = -1 \quad (2.28)$$

ce qui signifie que la correction à la self-interaction est apportée par le trou d'échange. On peut aussi ajouter que la distribution de charge qui lui est associée possède a priori une symétrie relativement basse, puisque sa forme dépend de la densité électronique. Le trou de corrélation h_c possède des caractéristiques différentes. À cause des équations (2.24, 2.28), il vérifie nécessairement :

$$\int dr' h_c(r, r') = 0 \quad (2.29)$$

Par conséquent, et contrairement à h_x qui est toujours négatif, h_c va changer de signe

lorsqu'on va s'éloigner des électrons. Il va être négatif aux abords des électrons, puisque l'interaction coulombienne présente un caractère répulsif, mais va changer de signe, une ou plusieurs fois, à partir d'une certaine distance, afin d'assurer la nullité de l'intégrale. Il est important de noter que ni le trou d'échange, ni le trou de corrélation n'ont une signification physique. Seul le trou d'échange-corrélation total correspond à un concept physique [17].

Dans l'approche de Kohn-Sham, la correction d'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation. Cette opération est accomplie en « connectant » le système d'électrons sans interaction avec le système réel. Dans ce but, l'interaction coulombienne est paramétrée :

$$V_H^\lambda = \int dr \rho(r') \frac{\lambda}{|r - r'|} \quad (2.30)$$

et l'on fait varier progressivement le paramètre d'interaction λ de 0 jusqu'à 1. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ . Ainsi les deux systèmes extrêmes sont-ils connectés par un continuum purement artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement : c'est la connexion adiabatique. On peut ensuite se servir de cette connexion pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_0^1 dE_{xc}^\lambda \\ &= \int_0^1 d\lambda \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^\lambda(r, r')}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (2.31)$$

avec

$$h_{xc}^-(r, r') = \int_0^1 d\lambda h_{xc}^\lambda(r, r') \quad (2.32)$$

Tout ceci nous donne un schéma de principe pour déterminer les termes d'échange-corrélation, puisque la connaissance de h_{xc}^- nous mène directement à l'énergie, puis au potentiel d'échange-corrélation. La détermination ab initio du trou d'échange-corrélation n'est malheureusement possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation doit donc reposer sur un certain nombre d'approximations [9]. En pratique, on pourra se servir de la sommation de l'équation (2.28) pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble a priori beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électron). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe.

2.2.2 Approximation de la densité locale

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham (**KS**), qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée est l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [18]. C'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de

$\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.33)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique [19, 20]. Les valeurs ϵ_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats.

Schéma de paramétrisation de la LSDA

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes ; la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, mais l'énergie de corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo [18] ou dynamique moléculaire. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus anciens sont celles de Dirac [21], Wigner [22], Von Barth et Hedin [23, 24], S. H. Vosko et collaborateurs [25]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [14], et de J. P. Perdew et Y. Wang [20]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [18].

On peut faire la description d'un schéma de paramétrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [23, 24], qui ont fourni un des premiers schémas pour

l'énergie, où la formulation de l'énergie d'échange est celle pour un gaz de spin polarisé :

$$E_{xc} = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4} \right] \quad (2.34)$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent,
- les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la LDA sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

2.2.3 Approximation du gradient généralisé :

La GGA

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est d'introduire des termes en gradients $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation à fin d'améliorer la vision locale de la densité. Ce type d'expansion donnant ce qu'on appelle la GEA (Gradient Expansion Approximation). Dans ce cas, la LDA peut être considérée comme le premier terme dans le développement de Taylor de l'énergie d'échange et de corrélation en terme de la densité électronique $\rho(r)$, Cette approximation aurait dû améliorer les résultats obtenus par la LDA. En réalité, la mise en œuvre de cette approximation a aboutit a des résultats désastreux, souvent moins bons que la LDA elle-même ! La raison en est que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange-corrélation : les règles de somme n'étaient plus vérifiées et le trou d'échange pouvait devenir positif [26].

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \int B_{xc}[\rho(r)]|\nabla\rho(r)|^2 dr + \dots \quad (2.35)$$

Ces problèmes ont été contournés, d'une part en mettant a zéro tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment. Les fonctionnelles qui en ont résulté ont été appelées approximations de gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations). Ceci à permis d'introduire une correction non locale et donner une combinaison entre les termes locaux et un gradient [1].

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (2.36)$$

1. L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première).

où encore

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (2.37)$$

Pour la convenance, nous donnons seulement la partie d'échange (qui représente la plus grande partie de l'énergie d'échange et de corrélation) des fonctionnelles. Nous écrivons d'abord la fonction d'énergie d'échange de la GGA sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F[s(r)] d^3r \quad (2.38)$$

où $F(s)$ est le facteur de perfectionnement avec $s = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

Dans le cas de la LDA $F(s) = 1$, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons. Le développement de la GGA a fait introduire le terme du facteur de perfectionnement qui est différent de 1. Perdew et Wang [20] ont exprimé analytiquement le facteur $F(s)$ de la partie d'échange donné comme suite :

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645s \arcsin h(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \arcsin h(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (2.39)$$

Ensuite Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) [27] ont développé une nouvelle forme analytique du facteur $F(s)$ de la partie d'échange plus simplifiée donnée comme suite :

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\vartheta}{\kappa}s^2} \quad (2.40)$$

avec $\kappa = 0.804$ et $\vartheta = 0.21951$, et plus récemment Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [28] ont proposé une forme du facteur $F(s)$ comme celle donnée par GGA-PBE et sans modifiant la fonction de l'énergie d'échange :

$$F^{WC}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{x}{\kappa}} \quad (2.41)$$

où $\kappa = 0.804$, $x = \frac{10}{80}s^2 + (\vartheta - \frac{10}{80})s^2e^{-s^2} + \ln(1 + cs^4)$, $\vartheta = 0.21951$ et $c = 0.0079325$.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les corrections du terme de corrélation sont beaucoup plus complexes à formuler que celles au terme d'échange. De plus, même si leur influence sur les propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés est beaucoup moins significative que celle de l'échange, il n'en demeure pas moins que leur prise en compte se révèle absolument indispensable à l'obtention de résultats quantitativement satisfaisants.

La EVGGA

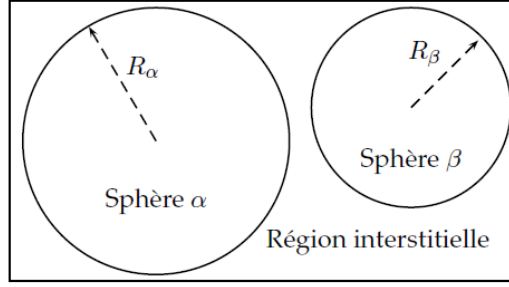
La lacune majeure dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [29], que la GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, on mixons le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de Hartree-Fock. Cette nouvelle forme dite : (EVGGA) [29] s'avère meilleur pour le calcul du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale en fonction des paramètres structurales.

2.2.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Méthode des ondes planes augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (2.2.4). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.



Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S :

$$\begin{cases} \varphi_S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) \mathcal{Y}_{lm} \\ \varphi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} \end{cases} \quad (2.42)$$

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque, et u_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (2.43)$$

Avec V est la composante sphérique du potentiel. Cette équation définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (2.44)$$

avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les expressions (2.49) soient continues sur les limites des

sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) \mathcal{Y}_{lm}^*(k+g) \quad (2.45)$$

Les orbitales $\psi_i(r)$ de **KS** sont exprimés comme combinaison linéaire d'onde APW $\varphi(r)$. À l'intérieur de la sphère de MT, l'orbitale de **KS** peut être exactement décrite seulement si E dans les fonctions de base de APW est égal à l'énergie propre E_i . Par conséquent, l'ensemble des différentes énergie-dépendantes des fonctions de base de APW doit être trouvé pour chaque valeur propres. Cela mène à un problème non linéaire de valeur propre qui est exigé en programmation. On doit donc changer l'énergie d'essai pour trouver numériquement les zéros du déterminant $|H - ES|$, un procédé compliqué par la présence d'asymptotes. Cela était le principal inconvénient de la APW qui fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [21] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que les $u_l^\alpha(r', E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché. Il serait utile de récupérer u_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. En effet si on a calculé le u_l^α pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [31] :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \left. \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} \right| + \mathcal{O}[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (2.46)$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \dot{u}(E_i, r) + \mathcal{O}[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (2.47)$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la APW pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence

d'énergie ($\varepsilon_k^n - E_i$) et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r, E_i) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_i)] \mathcal{Y}_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (2.48)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (S) et (I).

La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)] \mathcal{Y}_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (2.49)$$

On constate bien vite que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε_k^n nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées. La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[A_{lm}u_l(r)]$ et $[B_{lm}\dot{u}_l(r)]$ aux états du cœur est satisfaite uniquement si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_i . Ainsi, la synthèse des fonctions de base LAPW consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales et leurs dérivées,
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont les conditions aux limites.

Cette dernière permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cutoff*) l_{max} , et le (*cutoff*) des ondes planes utilisées G_{max} . La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire correctement les fonctions propres avec énergies propres près de l'énergie de linéarisation, qui peut être gardé fixe. Ce schéma nous permettra d'obtenir toutes les énergies propres à travers une seule diagonalisation contrairement à APW.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$

et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Bibliographie

- [1] D.R. HARTREE. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field”. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, (1928) 89–110.
- [2] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». *Phys. Rev.* **81**, (1951) 385–390.
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
- [4] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Phys. Rev.* **136**, B864–B870 (1964).
- [6] W. Kohn, L.J. Sham. “Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [7] L.H. Thomas. “The Calculations of Atomic Fields”, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [8] E. Fermi. “Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprieta dell’Atomo”. *Rend. Accad. Lincei* **6**,) 602 (1927).
- [9] R.O. Jones, O. Gunnarsson. “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689–746 (1989).

- [10] J.C. SLATER, J.B. MANN, T.M. WILSON, J.H. WOOD. “Nonintegral Occupation Numbers in Transition Atoms in Crystals”. *Phys. Rev.*, **184**, 672–694 (1969).
- [11] D.J. SINGH. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer Academic Publishers, Boston (USA), (1994).
- [12] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », *Phys. Rev.* **140**, 1133–1140 (1965).
- [13] L.J. Sham et W. Kohn. « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas », *Phys. Rev.* **145**, 561–567 (1966).
- [14] J.P. PERDEW, A. ZUNGER. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. *Phys. Rev. B* **45**, 5048–5079 (1981).
- [15] A.D. BECKE. “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour”. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [16] K. BURKE, J.P. PERDEW, M. LEVY. “Improving energies by using exact electron densities”. *Phys. Rev. A*, **53**, R2915–R2917 (1996).
- [17] M.C. HOLTHAUSEN W. KOCH. A Chemist’s Guide to Density Functional Theory. WILEY-VCH, Weinheim (Allemagne), (2000).
- [18] D.M. CEPERLEY, B.J. ALDER. “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566–569 (1980).
- [19] S.J. VOSKO, L. WILK, M. NUSAIR. “Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations : A Critical Analysis”. *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211 (1980).
- [20] J.P. PERDEW, Y. WANG. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992).
- [21] J.C. Slater, Quantum Theory of Matter, 2nd edition. McGraw-Hill. (1964).
- [22] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).

- [23] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* **4**, 2064 (1971).
- [24] U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [25] S.H. Vosko, et L. Wilk, *Phys. Rev. B* **22**, 3812 (1980).
- [26] J.P. P ERDEW. “Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole”. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665–1668 (1985).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18 (1996).
- [28] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [29] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
- [30] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [31] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*, (2004).

Chapitre 3

Concepts théoriques de l'analyse de la fonction d'onde

LA caractérisation des modifications chimiques induites par des variables thermodynamiques dans les cristaux est d'un intérêt capital dans une variété de domaines scientifiques, des fondamentaux dans l'état solide aux applications en science des matériaux. Parmi ces variables, la pression constitue un paramètre clé pour le réglage précis des distances interatomiques, contrôlant ainsi la structure électronique et pratiquement toutes les interactions interatomiques qui déterminent les propriétés des matériaux. En effet, le réglage de la pression permet généralement une propre optimisation des propriétés que ceux effectués par des agents chimiques ou thermiques, qui introduisent un plus grand désordre et un coût de production expérimentale indésirable. Une connaissance approfondie de l'interaction complexe entre les aspects structurelle, énergétique, et de liaison impliqués dans le système est nécessaire. Cela nous pousse à contribuer une compréhension globale du comportement des solides, dans des conditions à pression élevée. Ces corrélations peuvent évoluer doucement dans la même structure cristalline ou fortement entre les différents polymorphes si une transition de phase solide-solide se produit. Dans les deux phénomènes intra- et inter-phase dans les solides, la liaison chimique apparaît comme un thème central vers lequel de nombreux efforts sont actuellement investis afin de concilier l'image traditionnelle dérivée de la théorie de Lewis avec le résultat de premiers principes des

méthodologies mécanique quantique [1]. De rigoureux formalismes basés sur l'analyse topologique des champs scalaires comme la densité électronique ou la fonction de localisation des électrons (ELF) ont été utilisés avec succès dans le domaine moléculaire, mais leur application à l'état solide a été moins fréquentes (voir Réf. [2] pour une revue). En raison de sa capacité à décomposer l'espace en fragments chimiques significatifs, l'ELF représente un outil approprié pour étudier les changements chimiques induite par la pression régnant dans les solides cristallins. Cette fonction fournit des bases riches pour la caractérisation de la chimie des composés qui mérite d'être exploités en détail dans le cadre de la théorie de Lewis à l'état solide.

Les principales applications de ELF à des études de l'état solide ont été centrées sur la description des phénomènes intra-phase et la caractérisation de la liaison. Elle a d'abord été appliquée par Savin et al. [3] dans un document fondamental qui a établi la relation entre l'ELF avec le principe de répulsion de Pauli et adapté aux méthodes DFT. Cette formulation a ensuite été utilisée pour analyser les paires de localisation en diamant et d'autres composés apparentés au groupe IV. Les applications de l'ELF à l'état solide ont été principalement liées à la caractérisation des liaisons en plusieurs phases intermétalliques et Zintl [3, 4], ionique, covalente et aux interactions délocalisées qui peuvent se produire simultanément [4]. En 2000, Silvi et Gatti [2] envisagé l'étude de nombreux métaux, afin d'établir les caractéristiques communes du comportement métallique. Ils ont introduit le concept de localisation fenêtre, qui, au moyen de la différence entre l'ELF aux maxima et le premier point selle ou d'un point d'interconnexion de liaison, quantifie la délocalisation à travers le cristal.

3.1 Description ELF de la liaison chimique dans les solides

La fonction Electron Localisation (ELF) a été initialement conçue par Becker et Edgcombe pour identifier "les groupes électroniques localisés dans systèmes atomique et moléculaire" [5]. Elle est la probabilité conditionnelle de trouver une paire de spin réduite par l'énergie cinétique des densités de gaz d'électrons homogène. Ou d'un autre mot : ba-

sée sur la probabilité conditionnelle de trou vers un électron de spin σ en r_2 sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en r_1 comme :

$$\chi_\sigma(r) = \frac{D_\sigma(r)}{D_\sigma^0(r)}, ELF = \eta(r) = \frac{1}{1 + \chi^2(r)} \quad (3.1)$$

dans lequel

$$D_\sigma(r) = t_\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)} \quad (3.2)$$

est la différence de la densité d'énergie cinétique définie positive $t_\sigma(r)$ et la densité d'énergie cinétique fonctionnelle de von Weizeäcker [6], alors

$$D_\sigma^0(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}(r) \quad (3.3)$$

est la densité d'énergie cinétique du gaz d'électrons homogène. Cette formulation a permis son calcul à partir des orbitales de Kohn-Sham [3, 4, 7]. Des interprétations des orbital basées sur l'ELF ont été proposées par Burdett [8] et plus récemment par Nalewajski et al. [9] qui considère des informations sur les inters orbitaires de Fisher non additifs. Un autre itinéraire lancé par Dobson [10] considère explicitement les fonctions paires. Ça a été développé indépendamment par Kohout et al. [11] et Silvi [12], ce qui permet l'extension de ELF aux fonctions d'onde corrélées [12].

D'un point de vue statistique simple, le concept de la localisation de la densité électronique pour une position donnée r repose sur l'écart type de la densité électronique intégrée dans un volume d'échantillonnage $V(r)$ entourant le point de référence et contenant une quantité de la matière, en d'autres termes, une charge q donnée. Ici, plus la norme de l'écart est grand, plus grande est la localisation. Ainsi, au lieu d'utiliser l'écart-type, il est avantageux d'utiliser à sa place, la variance σ^2 , qui peut être exprimée en tant que la valeur moyenne de l'opérateur de la variance

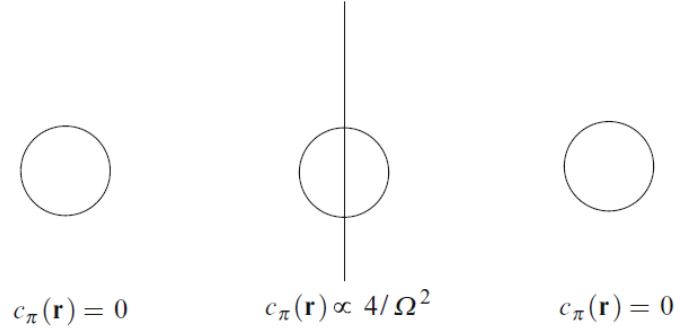


FIGURE 3.1 – Chaque demi-espace contient deux électrons de spin opposés et la densité est supposée être constante. La population $\bar{N}(r)$ du volume d'échantillonnage étant notée q , La population de pair antiparallèle de l'échantillon est également constante et égale à $q^2/2$. La composition de paires de spin est identiquement égale à zéro lorsque l'échantillon est entièrement dans le même demi-espace, il atteint son maximum lorsque l'échantillon traverse la frontière

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{\sigma}^2(\bar{N}[V(r)]) \rangle &= \bar{\Pi}(V(r), V(r)) - \bar{N}(V(r))(\bar{N}(V(r)) - 1) & (3.4) \\
 &= \bar{\Pi}(V(r), V(r)) - q^2 + q
 \end{aligned}$$

dans lequel $\bar{N}(V(r)) = q$ et $\bar{\Pi}(V(r), V(r))$ sont respectivement les densités à un et deux particules intégrées sur l'échantillon $V(r)$. Dans l'expression de la variance donnée ci-dessus, seulement $\bar{\Pi}(V(r), V(r))$ est fonction de la position et donc $-q^2 + q$ peut être considérée comme constante et ignorée. La densité de couple intégrée est la somme de contribution de spin opposés, $2\bar{\Pi}^{\alpha\beta}(V(r), V(r))$ à peu près proportionnelle à q^2 et de même contribution de spin $\bar{\Pi}^{\alpha\alpha}(V(r), V(r)) + \bar{\Pi}^{\beta\beta}(V(r), V(r))$. La valeur attendue de la variance de la densité intégrée de pair de spin opposée est donc :

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\sigma}^2(\bar{N}^{\alpha\beta}[V(r)]) \rangle &= \bar{\Pi}^{\alpha\alpha}(V(r), V(r))\bar{\Pi}^{\beta\beta}(V(r), V(r)) & (3.5) \\
&+ \bar{N}^\alpha(V(r))\bar{\Pi}^{\beta\beta}(V(r), V(r)) \\
&+ \bar{N}^\beta(V(r))\bar{\Pi}^{\alpha\alpha}(V(r), V(r)) + \bar{N}^\alpha(V(r))\bar{N}^\beta(V(r)) \\
&- (\bar{\Pi}^{\alpha\beta}(V(r)))^2
\end{aligned}$$

dépend aussi de la densité intégrée de même paire de spin. La densité intégrée du même paire de spin a été montrée numérique proportionnelle à une fonction de la position $c_\pi(r)$. A la limite où $q > 0$, le rapport $\bar{\Pi}(V(r), V(r))/q^{5/3}$ tend à la composition des paires de spin, $c_\pi(r)$, une fonction locale indépendante de la taille de l'échantillon [12]. La capacité de cette fonction à localiser un "groupes électroniques" peut être illustrée par un exemple très simple dans lequel deux électrons de spin α et deux autre de spin β sont confinés dans une boîte de volume Ω comme représenté sur la figure 3.1. Pour des raisons de simplicité on suppose que la probabilité de densité d'électrons soit uniforme i. e. $\rho(r) = 4/\Omega$ sans polarisation de spin ($\rho^\alpha(r) = \rho^\beta(r) = 2/\Omega$), telles que les fonctions de spin paire opposées $\Pi^{\alpha\beta}(r_1, r_2) = \Pi^{\beta\alpha}(r_1, r_2) = 4/\Omega^2$ sont constantes. D'une part, les paires de spins opposés sont délocalisées sur la boîte et les mêmes fonctions de spin paire sont constantes $\Pi^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = \Pi^{\beta\beta}(r_1, r_2) = 2/\Omega^2$ et donc $c_\pi(r)$ est aussi constante. D'autre part, chaque paire de spin opposés occupe une moitié de la boîte, tels que :

$$\Pi^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = \Pi^{\beta\beta}(r_1, r_2) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r_1, r_2 \in \text{ même moitié de la boîte} \\ 4\Omega^2 & \text{pour } r_1, r_2 \in \text{ différentes moitié de la boîte} \end{cases} \quad (3.6)$$

il en résulte que

$$c_{\pi}(r) \begin{cases} = 0 \notin & \text{à la frontière} \\ \propto 4\Omega^2 \in & \text{à la frontière} \end{cases} \quad (3.7)$$

ce qui permet de situer la limite entre les deux zones de spin paires opposées. Pour la fonction d'onde Hartree-Fock, il peut être facilement démontrée que [12] : $c_{\pi}(r) \simeq \chi_{\sigma}(r)$. La fonction ELF elle-même est en outre obtenue par la transformation de $\chi_{\sigma}(r)$ dans une fonction lorentzienne

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2(r)} \quad (3.8)$$

Une partition de l'espace 3D est obtenue en appliquant la théorie du système dynamique [13] dans le champ de gradient ELF [1, 14]. On obtient ainsi des bassins d'attracteurs qui peuvent être considérés comme correspondants à des noyaux atomiques, des liaisons et des paires datives, ce qui permet de récupérer l'image de Lewis de liaison et les domaines électroniques dans l'approche répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR). En outre, il a été récemment montré que les répulsions électrostatiques entre les bassins ELF offrent une justification des règles de VSEPR [15].

L'analyse topologique de la fonction ELF

Développée par B. Silvi et A. Savin [16], l'analyse topologique de la fonction ELF propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique [17]. Depuis quelques années, l'analyse topologique ELF est largement utilisée en chimie que se soit pour la description de la liaison chimique [18, 19, 20, 21, 22] et [23] ou en réactivité [24, 25].

Attracteurs de la fonction ELF

Les attracteurs ELF identifient les domaines de répulsion de Pauli minimale, c'est à dire un maximum pour la fonction ELF, ce qui localise les zones d'appariement électronique dans l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par un bassin. Les domaines se situent généralement là où la théorie VSEPR prédit leurs positions. L'interprétation chimique de l'analyse topologique fournit donc une assise au modèle VSEPR. Les attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendre une déformation de ces attracteurs. Ainsi, pour les molécules linéaires, tout attracteur en dehors de l'axe moléculaire sera déformé suivant un tore centré sur l'axe. Ce type d'attracteur est logiquement dit torique. Pour les atomes, les attracteurs sont des sphères concentriques centrées autour du noyau. Ils caractérisent les diverses couches atomiques excepté pour la couche K où l'attracteur est ponctuel. Les bassins se répartissent en bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) et les bassins de valence [26]. Un bassin est protoné s'il englobe un atome d'hydrogène. Un bassin de valence est connecté à un cœur si, d'une part les deux attracteurs sont limités par une séparatrice commune et, d'autre part, si le domaine qui entoure l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de cœur, défini par un ordre synaptique. Par exemple un bassin disynaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur. Le tableau 3.1 présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique

Nous pouvons considérer à titre d'exemple, la molécule de carbonyle CO qui possède cinq bassins répartis de la manière suivante :

Le bassin Disynaptique $V(X,Y)$ et la liaison chimique

La présence ou l'absence d'un bassin di- ou polysynthétique dans une molécule est un élément fondamental puisqu'un tel bassin est un indicateur de l'existence d'une zone d'appariement entre les noyaux. Ceci correspond traditionnellement à la définition de la liaison covalente ou dative. L'absence d'un tel bassin est donc, à contrario, indicateur

TABLE 3.1 – Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.

Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole du bassin
0	Asynaptique	V
1	Monosynaptique	V(x)
2	Disynaptique	V(x _i , y _j)
≥ 3	Polysynaptique	V(X _i , Y _j ...)

TABLE 3.2 – Signification Chimique des bassins de la fonction ELF

Bassin	ordre synaptique	Signification Chimique
C(O)	-	Cœur Oxygène
C(C)	-	Cœur Carbone
V(O)	1	Paire Libre Oxygène
V(C)	1	Paire Libre Carbone
V(C, O)	2	Liaison C-O

de liaison sans partage d'électrons (par exemple ionique). L'exploitation du laplacien de la densité au point critique de liaison (position proche d'un attracteur de la fonction ELF) couplée à l'analyse topologique de la fonction ELF est donc fondamentale pour déterminer la nature des liaisons.

Domaines de localisation

La notion de domaine introduite initialement par P. Mezey [27] est récurrente dans le formalisme topologique. En particulier le domaine de localisation définit un volume limité par une isosurface de points de la fonction ELF où les points situés dans le domaine sont tels que $\eta > \eta_s$. Chaque domaine contient au minimum un attracteur. S'il n'en contient qu'un, le domaine est dit irréductible, sinon il est réductible. On considère généralement qu'un domaine de localisation irréductible délimité par une isosurface de la fonction ELF représente "une visualisation" du bassin correspondant. Pour identifier les domaines, un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué (tableau 3.3).

TABLE 3.3 – Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

Notation du Bassin	Type du bassin	Code couleur du domaine
$C(X)$	Coeur	Magenta
$V(X,Y)$	Disynaptique	Vert
$V(X,H)$	Disynaptique Protoné	bleu
$V(X)$	Monosynaptique	Rouge
$V(H)$	Monosynaptique Protoné	Jaune

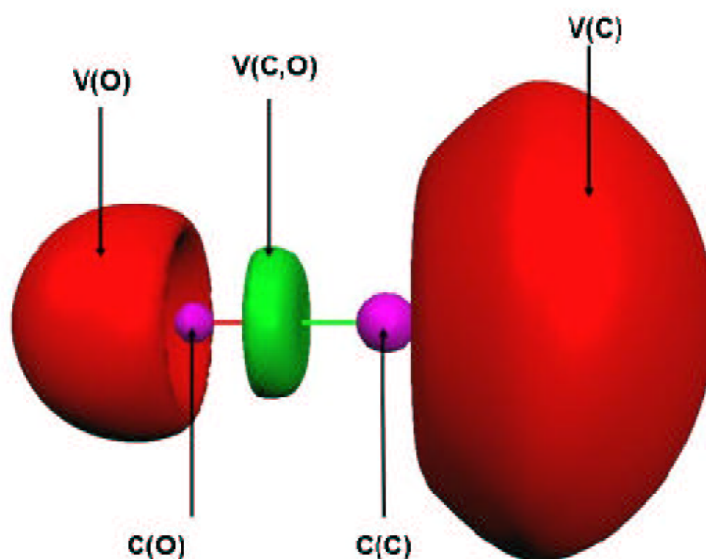


FIGURE 3.2 – Domaines de localisation de la molécule de CO, $\eta=0.8$

3.1.1 Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

A titre d'illustration, nous montrons les domaines de localisation du carbonyle sur la figure 3.3. Les paires libres ainsi que la liaison C–O sont clairement mises en évidence conformément à la vision intuitive de la liaison de G.N Lewis.

Diagramme de bifurcation Des renseignements sur les propriétés de liaison sont obtenues par la hiérarchie des bassins caractérisé par un diagramme de bifurcation. Ce diagramme est obtenu en partant d'une faible valeur de η jusqu'à la valeur maximale de 1.

L'augmentation progressive de la valeur de l'isosurface conduit à une séparation des domaines réductibles en domaines irréductibles. Initialement tous les attracteurs sont réunis au sein d'un même domaine. La première séparation s'effectue généralement pour la bifurcation cœur-valence, c'est à dire pour la séparation des domaines de cœur de ceux de valence. Cependant, cette hiérarchie entre ces domaines n'est pas toujours très nette pour certains systèmes ambivalents métalligand dont la valence du métal (bassin $V(M)$) peut se séparer des autres domaines avant le cœur du métal ($C(M)$). Par la suite, les domaines de valence se séparent tant que ceux-ci ne sont pas tous irréductibles. Les dernières séparations rendent compte des différences d'électronégativité entre atomes. Nous verrons dans le prochain chapitre que le diagramme de bifurcation peut apporter certains renseignements sur la stabilité des domaines et la nature de la liaison. A titre d'exemple nous proposons le diagramme de bifurcation de la molécule CO où les valeurs de séparations des domaines sont écrites en rouge.

Bibliographie

- [1] A. D. Becke , K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** 5397 (1990)
- [2] C Gatti Chemical bonding in crystals : new directions. *Z Kristallogr* **220**, 399–457 (2005)
- [3] A Savin, O Jepsen, J Flad, L Andersen, HG von Schnering, H Preuss *Angew Chem Int Ed Engl* **31**, 187–188 (1992)
- [4] A Savin, R Nesper, S Wengert, T Fassler *Angew Chem Int Ed Engl* **36**, 1809—1832 (1997)
- [5] AD Becke, KE Edgecombe *J Chem Phys* **92**, 5397–5403 (1990)
- [6] CF von Weizsacker *Z Phys* **96**, 431–458 (1935)
- [7] A Savin, AD Becke, J Flad, R Nesper, H Preuss, HG von Schnering *Angew Chem Int Ed Engl* **30**, 409–412 (1991)
- [8] JK Burdett, TA McCormick *J Phys Chem A* **102**, 6366–6372 (1998)
- [9] RF Nalewajski *J Phys Chem A* **44**, 10038–10043 (2005)
- [10] JF Dobson *J Chem Phys* **94**, 4328–4332 (1991)
- [11] M Kohout, K Pernal, FR Wagner, Y Grin *Theor Chem Acc* **112**, 453–459 (2004)
- [12] B Silvi *J Phys Chem A* **107**, 3081–3085 (2003)

- [13] RH Abraham, JE Marsden Foundations of mechanics. Addison Wesley, Reading (1994)
- [14] U Haussermann, S Wengert, P Hoffmann, A Savin, O Jepsen, R Nesper *Angew Chem Int Ed Engl* **33**, 2069–2073 (1994)
- [15] . A Martin Pendás, E Francisco, MA Blanco *Chem Phys Lett* **454**, 396–403 (2008)
- [16] B. Silvi and A. Savin. *Nature*, **371**, 683, (1994).
- [17] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, and H. G. von Schnering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 409 (1991).
- [18] M. E. Alikhani, Y. Bouteiller, and B. Silvi. *J. Phys. Chem.*, **100**, :16092 (1996).
- [19] M. Catalayud, J. Andrés, A. Beltrán, and B. Silvi. *Theor Chem Acc*, **105**, 299 (2001).
- [20] R. Choukroun, B. Donnadiou, J-S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, and B. Silvi. *in Organometallics*, **19**, 1901 (2000).
- [21] S. Noury, F. Colonna, and B. Silvi. *J. Mol. Struct.*, **59** 450, (1998).
- [22] B. Silvi, A. Savin, and F. R. Wagner. The Nature of Silicon-Oxygen Bonds in Silica Polymorphs. In B. Silvi and P. D’Arco, editors, *Modelling of Minerals and Silicated Materials*, volume 15, page 179. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, topics in molecular organization and engineering edition, (1997).
- [23] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés S. Noury, and B. Silvi. *J. Comput. Chem.*, **20** 1517, (1999)
- [24] F. Fuster and B. Silvi. *Chem. Phys.*, 252, 279 (2000).
- [25] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, and Z. Latajka. *J. Mol. Struct.*, **555**, 75, (2000).
- [26] U. Häussermann, S. Wengert, and R. Nesper. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33** 2069 (1994)
- [27] P. J. Mezey. *Int. Can. J. Chem.*, **72**, 928 (1993)

Chapitre 4

Transition de phase dans les composés défectifs $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$

4.1 Résultats et discussions

Pour étudier les propriétés de liaisons et ses grandeurs locales ; un compromis adéquat entre la précision et le coût sur le calcul a été réalisé en tenant compte d'une génération d'une grille de la densité avec un maillage dense, et cela pour éviter les problèmes de localisation des points critiques (CP). Les densités électroniques trouvées à partir des calculs du premier principe ont été prises comme entrée pour le programme **critic** [1], un code qui recherche tous les points critiques indépendants. Cette méthode décrite précédemment dans les références [2] et [1] est basée sur la division récursive des vertex irréductible du polyèdre de Wigner-Seitz du réseau de Bravais, et de la minimisation de $|(\vec{\nabla})\rho|$ dans les arrêts, les surfaces, et les intérieurs des tétraèdres résultants. A partir du formalisme (FP-LAPW) du code WIEN2k [3], les effets d'échange et de corrélation (XC) sont traités par le gradient généralisé de l'approximation fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [4]. Un soin particulier a été pris pour parvenir à une convergence d'énergie de 1×10^{-5} eV le long de tous nos calculs. Le choix particulier des rayons *muffin-tin* R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces

rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur une large gamme des systèmes afin de déterminer le paramètre $\mathbf{R}_{mt} \times \mathbf{K}_{max}$ et le nombre des points spéciaux \mathbf{k} . Afin d'obtenir le réseau d'équilibre et les positions atomiques, une optimisation complète de la géométrie de la cellule a été menée. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères sont étendues avec un moments angulaires de coupure $L_{max} = 10$, tandis que le (cutoff) des ondes planes utilisées est $G_{max} = 14$ (a.u.)⁻¹. L'auto-cohérence est obtenue en utilisant 1000 \mathbf{k} -points dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ).

La plupart des méthodes de structure électronique de l'état du solide utilisent des techniques de pseudo potentiel pour éviter le calcul explicite de la région du noyau atomique. La densité de la couche de valence obtenue à partir de ces calculs peut, en principe, se compléter par l'addition de densités atomiques des bases manquantes. Ça doit être remarqué, qu'en effet, il y a beaucoup de stratégies différentes pour obtenir des pseudopotentiels impliquant généralement d'assez différentes partitions des contributions de la densité atomique des cœurs et des pseudo-valences. Il y a par conséquent, un nombre limité de méthodes qui fournissent tous les électrons cristallins de la densité d'électrons avec une forme analytique adaptée aux études du QTAIM de haute qualité. Dans le cadre du rapprochement promoléculaire [11], la densité des électrons du système cristallin est obtenue en tant qu'une somme des contributions atomiques : $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, où la somme porte sur tous les atomes, et $\rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ est la densité d'électrons de l'atome située à la position \mathbf{R}_j . Ici, les densités atomiques sont supposées garder la symétrie sphérique des atomes.

Bien que le modèle moléculaire à des avantages que la densité d'électrons internucléaires ne possède pas. L'autre candidat plus adéquat et de considérer à la fois et la valence et le cœur, est le formalisme linéarisée du full potentiel des ondes planes augmentées (FP LAPW), mis en œuvre dans le code Wien2k est utilisé dans le présent travail. Cette méthode utilise un traitement différent pour les régions de non chevauchement sphériques proches des noyaux dite le *muffin tins*, à la place des régions internucléaires. Les orbitales atomiques à l'intérieur de chaque muffin tins sont décrits comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales pleinement relativistes. Un traitement d'ondes planes

et de scalaire relativiste est donc appliqué à la région inter-nucléaire.

4.1.1 Étude des propriétés structurales et de la transition de phase

Il existe deux types de transitions, celles pour lesquelles, au point de transition les deux phases en présence l'une de l'autre, sont en équilibre, et celles pour lesquelles, au point de transition, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases ne soient jamais en équilibre en présence l'une de l'autre. Par exemple, la fusion et la vaporisation sont des transitions du premier type ; elles nécessitent une chaleur latente, ce qui traduit une variation discontinue de l'entropie lorsqu'on passe d'une phase à l'autre. La grande majorité des transitions magnétiques, quelques transitions ordre-désordre dans les alliages, les transitions superfluides et supraconductrices sont du deuxième type ; elles sont sans chaleur latente mais présentent, en général, une anomalie de la chaleur spécifique au point de transition. En 1933, Paul Ehrenfest (1880-1933) proposa d'appeler transition du premier ordre les transitions qui s'accompagnent d'une discontinuité dans les grandeurs physiques liées à la dérivée première de l'énergie libre (ex. l'entropie S) et du deuxième ordre celles s'accompagnant d'une discontinuité dans une grandeur physique liée à la dérivée seconde de l'énergie libre (ex. chaleur spécifique). Il remarqua que le passage d'une phase à une autre, lors d'une telle transition continue, s'accompagnait d'un changement de symétrie.

Dans cette contribution, des prédictions ont été réalisées pour calculer l'énergie totale de la phase β du Ag_2HgI_4 et du Cu_2HgI_4 dans une large gamme de paramètres de maille allant de 80 à 110 % de leurs géométries d'équilibre. La surface de l'énergie (Valeurs optimisées des volumes, rapport de distorsion c/a et position internes) est ensuite utilisée pour obtenir la dépendance du volume à la pression à 0 K. Nous pouvons remarquer que nos valeurs optimisées sont en bon accord avec les data expérimentales existantes de la référence [5].

L'état d'un système est caractérisé par l'ensemble des propriétés physiques qui peuvent être représentées par des grandeurs macroscopiques mesurables : ce sont les variables d'état. Les fonctions de ces variables, appelées fonctions d'état, permettent en particulier de décrire les propriétés énergétiques du système et de traduire par des équations les lois

de la thermodynamique. On distingue les variables et fonctions intensives (indépendantes de la dimension du système) et extensives (dépendantes des dimensions du système). Le volume (V), la masse (m), l'énergie interne (U), et l'entropie (S) sont notamment des variables extensives. La pression (p), la température (T) sont des variables intensives. Il est important de rappeler que la chaleur (q) n'est pas une variable d'état. Expérimentalement, on agira sur un système pour changer son état en modifiant de l'extérieur les variables intensives (comme la pression ou la température). Le choix des variables pertinentes pour décrire l'état d'un système constitue l'étape préliminaire essentielle d'un traitement thermodynamique.

L'entropie d'un système isolé en état d'équilibre est maximale et, puisque l'énergie libre est définie comme $F = U - TS$, cette dernière est donc minimale à volume constant et à une pression donnée. Très souvent, les transitions de phases en fonction de la température font évoluer le cristal d'une phase de haute symétrie, stable à haute température, vers une phase de plus basse symétrie, stable à basse température. D'un point de vue thermodynamique, la phase la plus stable dans des conditions de pression et de température données est celle qui minimise l'énergie libre de Gibbs

$$G = H - TS = (U + PV) - TS \quad (4.1)$$

$$G = F + PV = (U - TS) + PV \quad (4.2)$$

H : Enthalpie, T : Température, S : Entropie, P : Pression, V : Volume et F : Energie libre. A basse température, l'enthalpie domine : la phase de basse symétrie étant souvent plus compacte, elle possédera une énergie interne et un volume plus petit, la rendant plus stable. A haute température (ou à basse pression), le terme entropique TS est dominant. La phase de haute température (basse pression) étant moins compacte, les liaisons interatomiques et les fréquences de phonons associées seront plus faibles, conduisant à une entropie plus grande. La transition de phase se passera lorsque le gain entropique de la phase de haute symétrie compensera son excès d'enthalpie par rapport à la phase de basse symétrie. Pour calculer l'évolution statique ($T=0$) de l'équation 4.2 en fonction de la pression, des dépendances du volume à la pression ont été rassemblés sur les figures 4.1(a)

TABLE 4.1 – Les constantes de réseau, a et c , le module en bulk $B0$ et les positions atomiques internes positions $\{u, v, x, y, z\}$ pour le $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et le $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ dans leurs structures β et NaCl défective, comparées aux données expérimentales existantes.

	a (Å)	c (Å)	u	v	x	y	z	$B0$ (GPa)
$\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$								
$\text{I}\bar{4}$ (LDA)	6.20	12.35	–	–	0.274	0.232	0.137	25.0576
$\text{I}\bar{4}$ (GGA)	6.54	13.17	–	–	0.259	0.242	0.130	16.49
$\text{I}\bar{4}$ at T=298 K [5]	6.3194	12.606	–	–	0.271	0.229	0.135	–
Defect rocksalt (LDA)	6.14	12.06	–	–	–	–	–	56.4616
Defect rocksalt (GGA)	6.47	12.22	–	–	–	–	–	33.0292
α - $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ at T=338 K [5]	6.3337	–	–	–	–	–	–	–
α - $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ at T=398 K [5]	6.3395	12.22	–	–	–	–	–	–
$\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$								
$\text{I}\bar{4}2\text{m}$ (LDA)	5.81	11.56	0.285	0.127	–	–	–	29.8514
$\text{I}\bar{4}2\text{m}$ (GGA)	6.13	12.82	0.267	0.134	–	–	–	16.8791
$\text{I}\bar{4}2\text{m}$ at T=298 K [5]	6.0672	12.2266	0.2678	0.1240	–	–	–	–
Defect rocksalt (LDA)	5.75	11.26	–	–	–	–	–	57.4497
Defect rocksalt (GGA)	5.99	11.73	–	–	–	–	–	39.1519
α - $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ at T=338 K [5]	6.1086	–	–	–	–	–	–	–
α - $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ at T=398 K [5]	6.1285	–	–	–	–	–	–	–

et 4.1(b). Par le biais de la différenciation de l'énergie de Gibbs ($\Delta G = 0$) (voire figures 4.1(c) et 4.1(d)) entre les phases, nous avons trouvé une transition de phase du premier ordre avec pression de transition ayant de la phase $\text{I}\bar{4}$ vers la phase Rock salt défective égale à $P_t(LDA/GGA) = 4.4872/6.7544$ GPa pour le $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$, et de la phase $\text{I}\bar{4}2\text{m}$ vers la phase Rock salt défective pour une pression $P_t(LDA/GGA) = 18.4216/19.2427$ dans le $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$.

4.1.2 Étude des propriétés électroniques

De nombreux travaux ont été menés sur les propriétés électroniques des Adamantine défectives car ces composés, ont non seulement un potentiel d'application technologique et industrielle important, mais aussi, permettent d'étudier les propriétés fondamentales de cette famille de solides. Les calculs de structure de bandes qui suivent sont réalisés avec une méthode linéarisée de type FP-LAPW (Wien2k) [3], et sont confrontés aux résultats

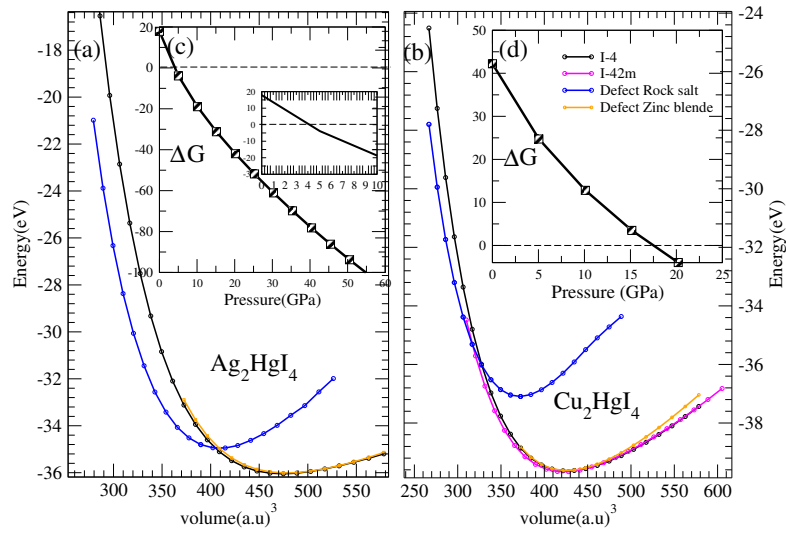


FIGURE 4.1 – Les figures (a) et (b) donnent le graphique de l'évolution de l'énergie totale par rapport au volume et (c) et (d) la fonction ΔG calculée pour toutes les transitions de phase impliquées pour les composés Stannite Cu_2HgI_4 et chalcopyrite effective Ag_2HgI_4

expérimentaux et numériques antérieurs afin d'en évaluer la pertinence. Cependant, afin de déduire les bandes d'énergies qui proviennent des orbitales atomiques utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, on définit des orbitales de Bloch. Ces orbitales dépendent des vecteurs d'ondes indépendants k_x , k_y et k_z qui sont indispensables pour décrire toutes les relations de phases entre les orbitales atomiques suivant les directions du réseau cristallin \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Les coefficients des orbitales de Bloch étant périodiques, les vecteurs d'onde sont alors définis sur un intervalle limité de points de haute symétrie et représentés sur la figure [4.2](#).

Maintenant, nous discutons nos résultats concernant les propriétés électroniques des composés étudiés par la structure de bande d'énergie et la densité des états (DOS). Pour le Ag_2HgI_4 et le Cu_2HgI_4 dans leur phase β , les calculs effectués par les deux méthodes MBJ [\[6\]](#) et Engel-Vosko (EV-GGA) [\[7\]](#) prédisent que les bandes de valence maximale (VBM) et de conduction minimale (CBM) sont situés au point Γ dans un intervalle de bande directe de $(\Gamma_c - \Gamma_v)$. L'énergie calculée des gaps de la bande se trouvent égal à $E_g=1.9(1.65)$ eV et $E_g=1.50(1.42)$ pour les composés Ag_2HgI_4 et Cu_2HgI_4 respective-

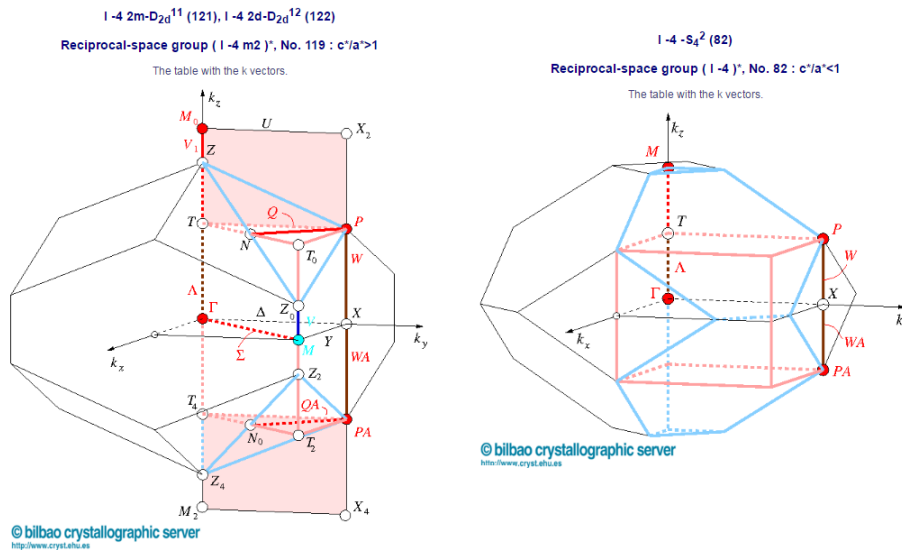


FIGURE 4.2 – Représentation des zones de brillouin des phases $\bar{I}4$ et $\bar{I}42m$

ment (voir figure 4.3). Par souci de comparaison, nous avons trouvé que deux gaps expérimentaux qui donnent respectivement une mesure de la largeur de bande de 1.9/1.96 eV et de 2.1 eV à température ambiante et cela pour les composés $\beta\text{-Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ et $\beta\text{-Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ [5, 8].

Passons maintenant à la densité d'Etat (DOS) et ses décompositions partielles (PDOS). Les densités partielles des deux composés semi-conducteurs sont rassemblés dans la figure 4.4. L'ensemble des bandes de valence allant des faibles énergies -14 à -13 eV provient principalement des états I 5s. Nous constatons qu'il ya une forte hybridation entre les orbitales Ag/Cu-p et I dAg / Cu-p localisées autour de la gamme d'énergie de -6 eV au-dessus du niveau de Fermi. Les sous-bandes d'énergie intermédiaires situées à environ -8 eV et -6 eV sont constitués entièrement des états Hg d et Hg s, respectivement. La partie supérieure de la bande de valence (VB) et le bas de la bande conduction (CB) sont principalement composés de niveaux de liaison I 5p/I-d et antibinding Hg 5s. Une analyse minutieuse de cette figure (4.4), montre que tout en allant à la phase métallique rock salt, les contributions des orbitales s-, p-, and d- -se décalent vers le niveau de Fermi.

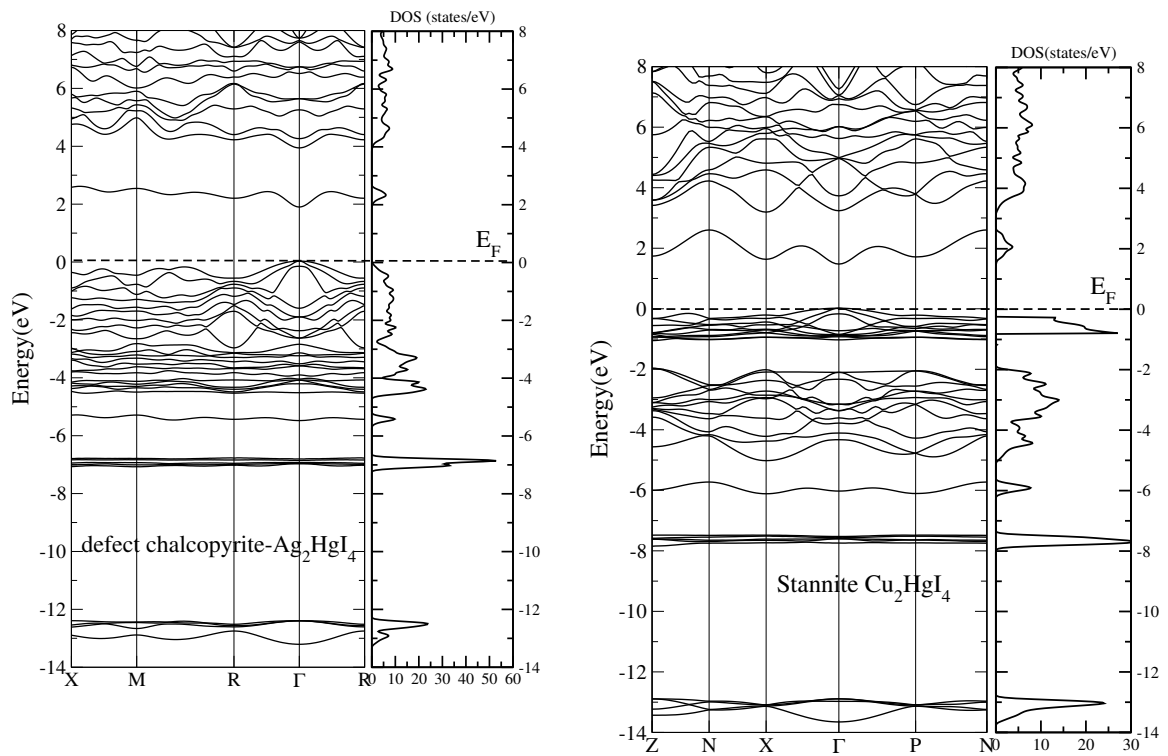


FIGURE 4.3 – Tracé de la structure de bande le long des points de haute symétrie juxtaposé à la densité d'état totale calculé par l'approche Mbj-LDA , à droite celle du composé stannite Cu_2HgI_4 et à gauche et du composé chalcopyrite effective Ag_2HgI_4

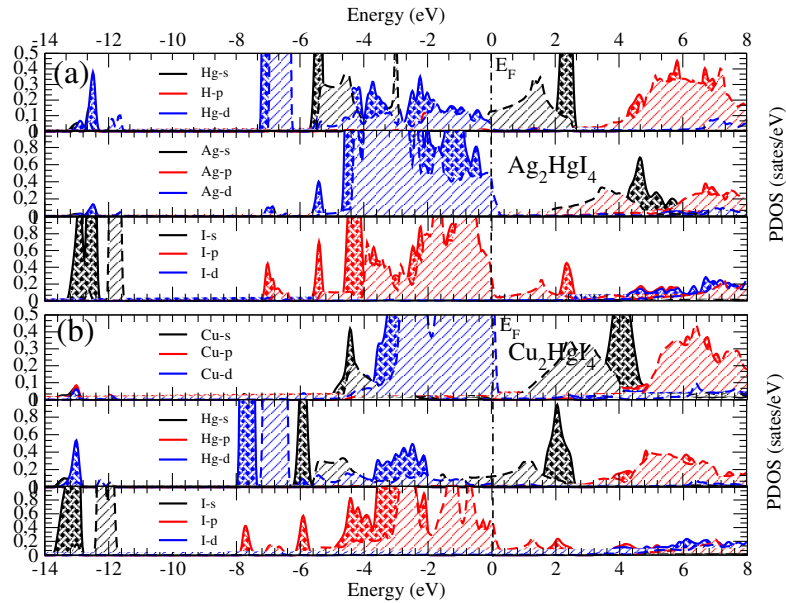


FIGURE 4.4 – Représentation des densités partielles des deux composés Cu_2HgI_4 et Ag_2HgI_4 Lignes croisées pour la phase β , et lignes inclinées de la phase métallique

Fermeture du gap

Nous présentons sur la figure 4.5, l'évolution de la structure de bande en fonction du rapport de compression (V/V_0). L'effet de base de la pression est d'augmenter le chevauchement entre orbitales électroniques adjacente. Il existe un certain nombre de conséquences de cette augmentation. Dans un premier ordre, il y a délocalisation des électrons, un élargissement des bandes permises de l'énergie et une diminution dans l'ampleur des écarts d'énergie entre les bandes interdites. Pour un isolant ou semi-conducteur, il y a une diminution de la résistivité qui peut finalement conduire à un comportement métallique. Pour les semi-conducteurs cubiques sous un effet de contrainte hydrostatique, la symétrie du cristal n'est pas modifiée. Ainsi, la tension hydrostatique n'a pas d'effet sur la levée de la dégénérescence de la bande de valence au point de haute symétrie Γ . Cependant dans notre cas, la symétrie des deux composés est quadratique ($I\bar{4}$ ou $I\bar{4}2m$). L'effet de la pression influence drastiquement le rapport c/a , cela vaut une contrainte selon la direction non hydrostatique $\langle 001 \rangle$.

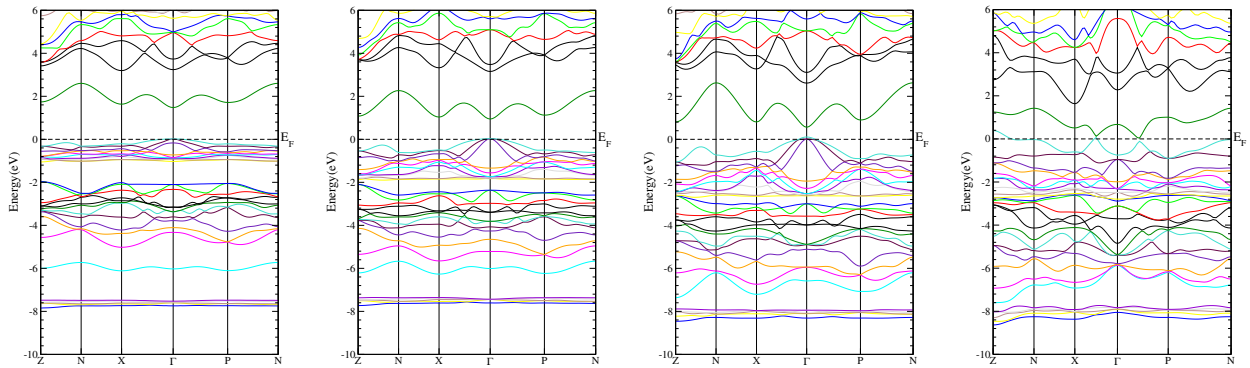


FIGURE 4.5 – Évolution du gap en fonction du rapport de compression (V/V_0), de gauche à droite 100%, 95%, 90% et 85%, cas du composé Cu_2HgI_4 . les calculs sont effectués via la Mbj-LDA. ici le chevauchement de la bande au niveau de Fermi au point de haute symétrie Z, confirme l'état métallique.

4.1.3 Analyse de la topologie de la densité électronique

En dépit de la capacité des méthodes de topologie de la densité électronique pour récupérer un point de vue chimique classique à partir de résultats issus des calculs de la mécanique quantique, peu d'études ont été consacrées pour établir une analyse réelle du comportement chimique des composés défectifs. Nous montrons dans cette partie que, à l'opposé d'une simple représentation de la densité de charge, le formalisme de Bader et de la fonction de localisation électronique peuvent nous illuminer d'une meilleure façon à comprendre la nature chimique de nos composés.

Approche via le formalisme de Bader

Dans le cas des composés cristallins comme les notre, la Maille de Wigner-Seitz (WS) est un type particulier de maille primitive, ici quadratique, elle est construite comme la région de l'espace la plus proche d'un nœud du réseau que de n'importe quel autre nœud. La subdivision de cette cellule peut être aussi considérée comme une construction adaptative de la grille. Dans cette section, on décrit les aspects de cet algorithme :

1. La cellule de WS est réduite à un nombre de tétraèdres, chacun d'eux est récursivement subdivisé en une grille tétraédrique.

2. Les nœuds de la grille sont assimilés à des atomes par le traçage en montant des chemins de gradients, plusieurs tracés techniques du chemin du gradient et leurs effets sur l'intégration sont étudiés, incluant le choix de traceur du chemin et l'utilisation de l'information de la grille pour activer l'attribution de l'atome à la grille de points.
3. Le tétraèdre généré dans le premier pas est intégré pour récupérer les propriétés atomiques. Plusieurs méthodes d'intégration avec une variation d'ordre de précision sont comparées dans la section d'intégration du tétraèdre.

En fait, l'analyse topologique des atomes et des molécules développées par Bader et collaborateurs introduit une partition de l'espace euclidien dans des régions ne se chevauchant pas et définies par des surfaces de flux de gradient zéro de la densité électronique ρ . La détermination de ces surfaces est réalisée en localisant la position et le type des points de gradient zéro, les points critiques (CP), et les lignes de champ qui les relient. Des points critiques (CP) sont associés à chaque bassin d'attraction dont les lignes de champ partagent la fin ou le début des CP. Ainsi un noyau sera identifié comme le centre de son bassin atomique. Ainsi, un ensemble de points critiques se dessinent sur notre topologie de la densité ρ (figures 4.6, 4.7 et 4.8).

Pour commencer, essayons de représenter la topologie de la densité électronique de nos composés à leurs phase semi-conductrice et métallique, voir figures 4.7 et 4.8.

- (a) le groupe d'espace de symétrie restreint les positions et les types possibles de points critiques CP, comme il se doit. Le nombre total de points critiques (CP) doit obéir à la relation de Morse : $n - b + r - c = 0$, avec $n > 1$, $b > 3$, $r > 3$, et $c > 1$; n , b , r et c sont respectivement, les nombres de CP nucléaire, de liaisons, d'anneau et de cage (figure 4.6).
- (b) Le concept de faisceau primaire apparaît, comme l'ensemble des trajectoires à partir d'un minimum donné et se termine par un maximum donné. Il est la région minimale de l'espace entourée par des surfaces de flux de gradient nul. Toutes les trajectoires primaires, partageant le même noyau de son bassin d'attraction. Dans ces régions, les principes de base de la mécanique quantique sont appliqués. En outre, ils sont topologiquement équivalent à des polyèdres convexes dont les points de cage sont leurs sommets, les points de liaison donnent leurs faces, et les points

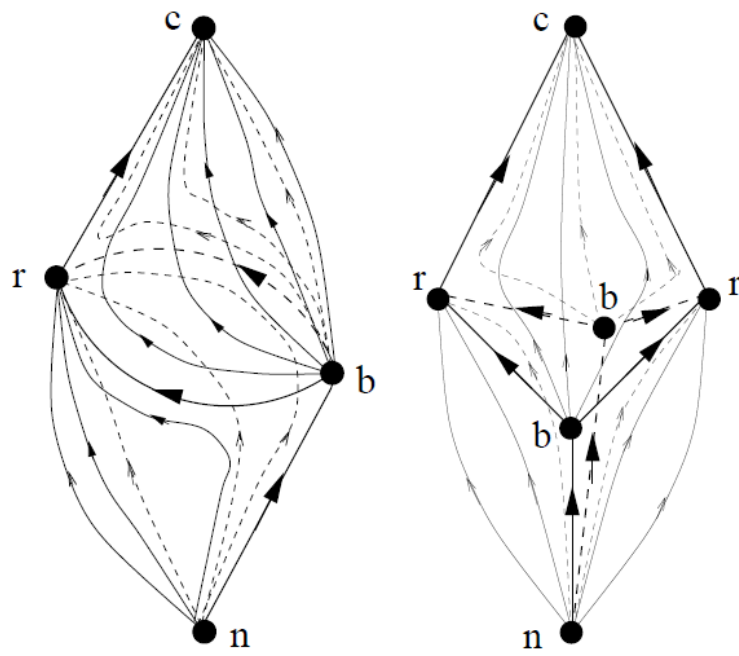


FIGURE 4.6 – octaèdres primaires représentant quelques points critiques

TABLE 4.2 – charges et volumes locales du Ag_2HgI_4 dans sa structure β

atome	multiplicité	Volume(a.u.)	Charge
1 Hg	2	179.64964370	0.26073082
2 Ag 1	2	158.16551068	0.16319191
3 Ag 2	2	160.30722549	0.15889404
4 I	8	241.99274303	-0.14265903

TABLE 4.3 – charges et volumes locales du Cu_2HgI_4 dans sa structure β

atome	multiplicité	Volume(a.u.)	Charge
1 Hg	2	196.33764195	0.29383626
2 Cu	4	115.23019294	0.25358712
3 I	8	276.85093671	-0.19227346

de cycle leurs bords

- (c) Les bassins d’attraction doivent être finis et le volume atomique peuvent être défini sans ambiguïté. Le problème de trouver les CP est loin d’être anodin, la fonction d’onde analysée doit être très fine pour une étude adéquate, notamment une grille de 0.002 ou plus. Comme exemple, les bassins atomiques du composé Ag_2HgI_4 sont représentés en 2D sur la figure 4.7(B) et en 3D sur la figure 4.9.

La subdivision atomique pour les composés Ag_2HgI_4 et Cu_2HgI_4 donna respectivement : 28 et 14 tétraèdres. L’intégration des propriétés locales peut être regroupée dans les tableaux 4.2 et 4.3.

Approche via le formalisme de Becke et Edgecombe

Une étude physiquement cohérente de la liaison chimique sous l’effet de la pression externe requiert une méthode adéquate [29]. Pour cela, nous avons choisi en conséquence d’utiliser le formalisme de la fonction de localisation électronique (ELF) [63, 52, 33]. Cette méthode a montrée ses preuves dans plusieurs études comme une excellente alternative à une représentation simple de la densité de charge. Comme à ardemment souligné Martín Pendás dans son travail [31], la fonction ELF montre des maxima aux positions les plus probables des paires d’électrons localisés. Chaque maximum est entouré par un bassin dans lequel la probabilité de trouver une paire d’électrons est élevée. Ces bassins corres-

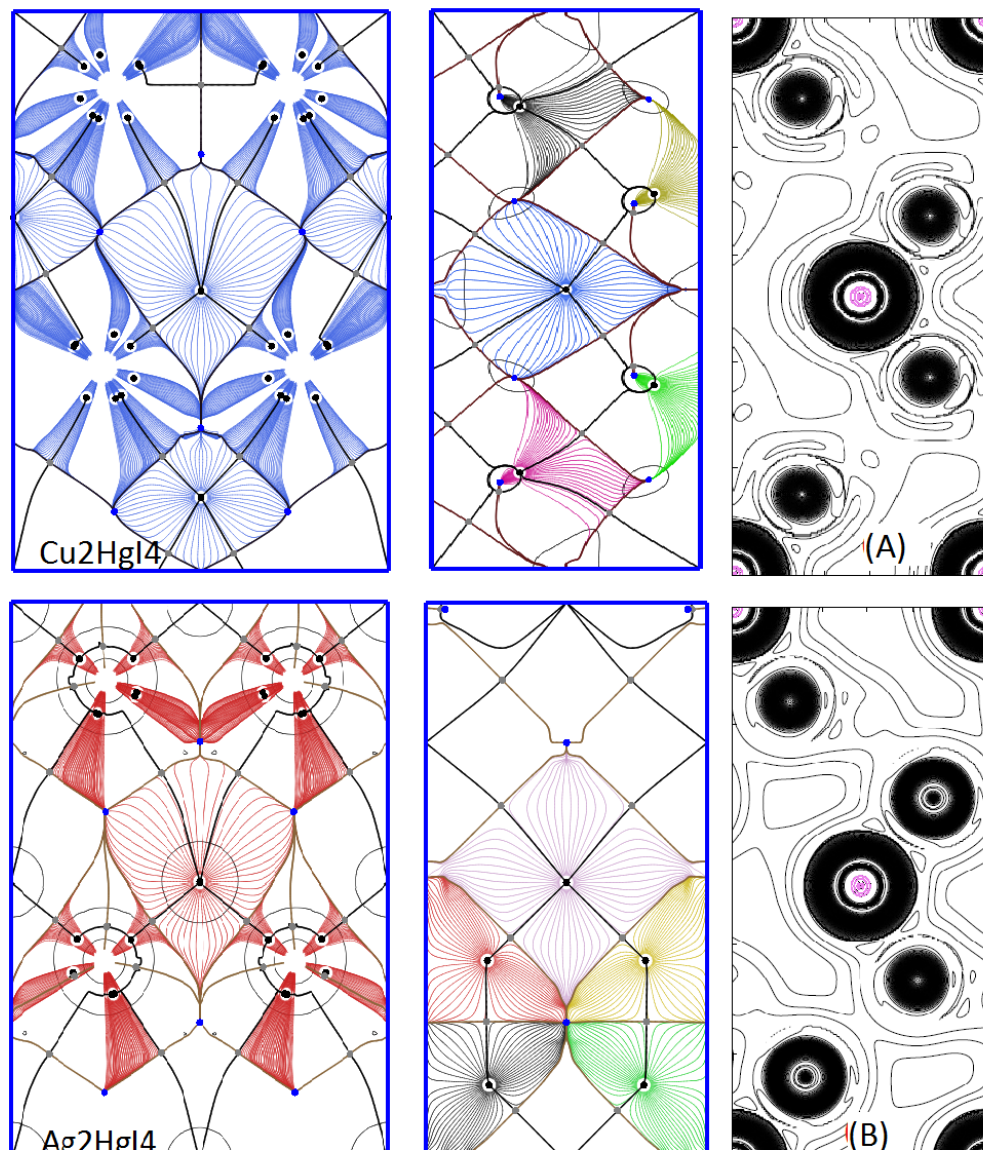


FIGURE 4.7 – Représentation 2D de la densité électronique et sa topologie en deux plans différents des composés (A) Cu_2HgI_4 et (B) Ag_2HgI_4 dans leurs phases β

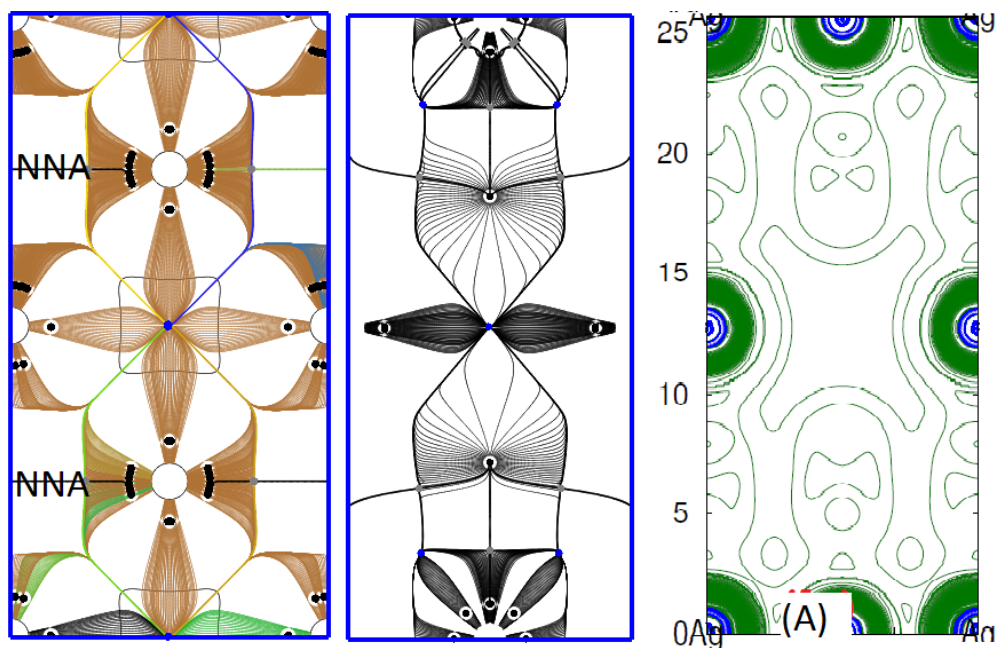


FIGURE 4.8 – Représentation 2D de la densité électronique et sa topologie en deux plans différents du composé Ag_2HgI_4 dans sa phase rock salt

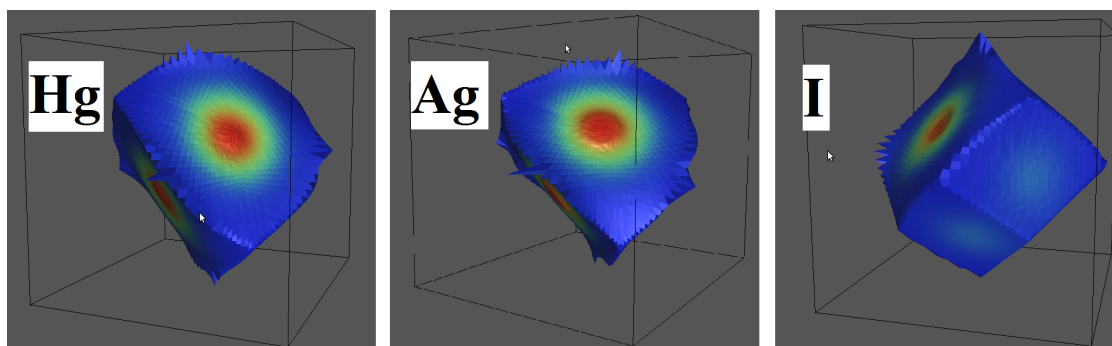


FIGURE 4.9 – Bassains atomiques des ions Hg, Ag et I dans le composé Ag_2HgI_4

pondent aux domaines qualitatifs de la paire d'électrons de répulsion dite Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR). D'ailleurs, à l'état solide, ce genre de partition exhaustive a l'avantage de permettre une assignation sans équivoque des contributions de bassin à de nombreuses propriétés du solide [29]. Le gradient ELF des composés Ag_2HgI_4 et Cu_2HgI_4 entoure des régions où les bassins 3D peuvent être associés à des coquilles d'électrons, des liaisons ou des paires libres. Ces bassins peuvent être partitionnés en régions finies, disjoints, et de l'espace rempli, à des régions semblables à celui dans le cas de l'approche atome dans une molécule [32]. La figure 4.12 donne la parcelle iso-surface de l'ELF des composés Ag_2HgI_4 et Cu_2HgI_4 dans leurs phase semi-conducteur β est métalliques, Rock salt. En ce qui concerne la phase β de nos structures, les valeurs ELF des sites de l'iode sont approximativement égales à l'unité; montrant la forte localisation des attracteurs circulaires, tandis que ceux des sites Hg, Cu/Ag, ont un ELF plutôt faible approchant un isosurface de $\eta = 0.36$. Les contours de l'anion de l'iode sont non-sphériques; ce qui déduit qu'une liaison ionique mixée par un caractère covalent existe dans ce système. L'analyse des charges de Bader prouve ce jugement lors du calcul du degré de l'ionicité [34]. Ainsi, sur un diagramme topologique de van Arkel-Ketelaar, la situation de la phase β correspondrait au bord ionique covalente, beaucoup plus proche de l'ionique qu'au seuil de la covalencité.

Pour être plus cohérent et sure de notre jugement, une représentation de la fonction de localisation électronique unidimensionnelle est donnée sur la figure 4.10. On peut aisément identifier sur cette figure une liaison ionique/covalent de l'ordre de 0.70 qui tend vers 0.5 lors de l'application de pression. On peut aussi distinguer les couches cœur et outercore (proche du cœur) des atomes Cu, I et Hg. En fait ce que l'isosurface montre c'est des liaisons ioniques et covalentes polarisés entre les atomes Cu—I et Hg—I.

4.1.4 Analyse de l'effet de la pression par la méthode AIM

La description standard de la liaison métallique dans le Ag_2HgI_4 et le Cu_2HgI_4 repose sur la théorie de la structure de bande et implique la fermeture de l'écart énergétique entre la bande de valence et de conduction (le gap énergétique) [17, 18]. Cette image combinée de l'énergie et des orbitaux est liée à la représentation du cristal dans

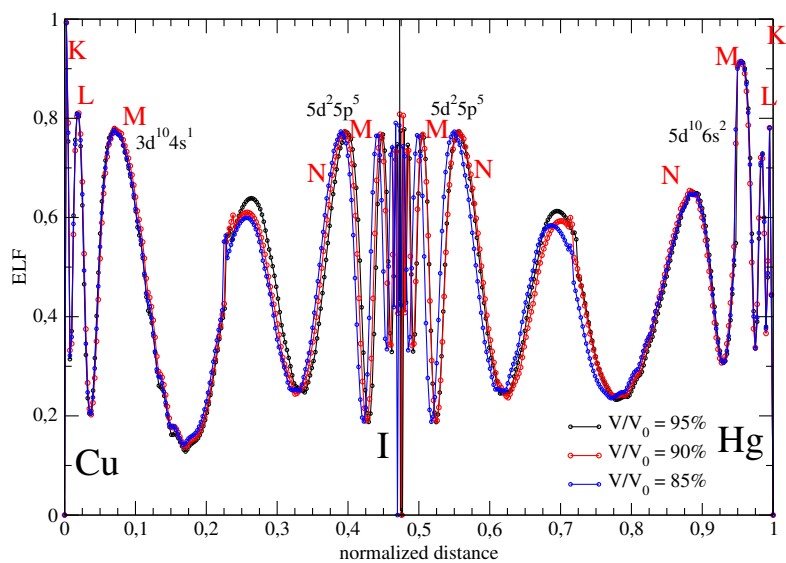


FIGURE 4.10 – Diagramme unidimensionnelle de la fonction de localisation électronique le long de la liaison Cu–I–Hg dans le composé Cu_2HgI_4

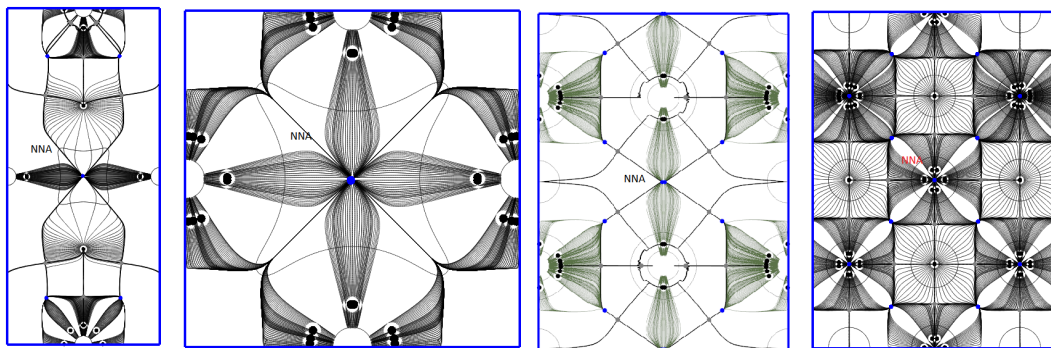


FIGURE 4.11 – Représentation de quelques attracteurs non nucléaires sur différent plans sur la phase métallique du Ag_2HgI_4

l'espace réciproque. Or, en absence d'une représentation dans espace direct, la liaison métallique est assez difficile à comprendre dans la théorie chimique générale de la liaison. Par exemple, G.N. Lewis n'a pas examiné la liaison métallique dans son manuel classique [19]. Tandis que, Pauling [20] décrit le métal comme une liaison covalente partielle entre les centres atomiques des voisins les plus proches. Cette description covalente a été plus récemment préconisée par Anderson [21], Allen et Capitani [22] afin d'éliminer la liaison métallique du vocabulaire de la chimie, soulevant toutefois, la question de localisation ou délocalisation de la liaison et de sa direction.

En utilisant les théories exprimées dans l'approche **atomes dans les molécules** (AIM) de Bader [23], Gatti et al. [24] démontrèrent la présence d'attracteurs non nucléaires (*nonnuclear attractors*, NNAs) du gradient de la densité de charge d'électrons dans le cas d'un amas ou cluster de métal. Ils ont également montré comment cette théorie peut être facilement étendue aux sous-espaces quantiques moléculaire qui ne renferment pas un noyau, la question qui à été posé est : si la survenance d'un tel sous-espace pourraient même être une signature du comportement métallique. Dans une étude ultérieure, Cao et al. [25] trouve ces (NNAs) aussi dans le métal de sodium et émit l'hypothèse que ces attracteurs devraient former un réseau connecté dans le métal, qui pourrait jouer un certain rôle dans les propriétés de liaison et de condition dans les métaux alcalins. Pourtant, Cao et al. [25] conclurent que, éventuellement, que la caractéristique physique nécessaires à la conduction est seulement une région sur laquelle la densité de charge est relativement plat (étendue), avec une courbure aux points critiques positive de la liaison ces point possédant des valeurs très faibles, assurant ainsi la présence d'une énergie cinétique faible par électron. Et en conséquence, la présence d'un NNA dans la densité de charge se crée lorsque cette petite courbure positif le long du trajet de liaison change de signe, mais ne pourrait pas être essentielle. En effet quelques années plus tard Edgecombe et al. [26] montraient que des caractéristiques topologiques inhabituelles dans le cluster de sodium sont éliminés sous l'amélioration des base de donné de leur potentielle de corrélation, alors qu'ils sont toujours présents dans les pôles de lithium. L'occurrence de ces NNA dans le composé hexagonale du *Be* est aussi un problème très débattu. Expérimentalement, l'absence ou leur présence des NNA, dépend fortement du modèle de l'utilisation de l'interpréteur de diffraction de Bragg pour lire les données. Une analyse récente effectuée par Martín

Pendás et al. [27] démontra que les NNA ne sont pas des objets d'exception, mais le résultat des propriétés des densités promoléculaire. Ils sont "une intervention normale dans la liaison chimique des groupes homo nucléaires, et cela en analysant la gamme appropriée de distances internucléaires ". Dans l'ensemble, et jusqu'à présent, il n'y a ni arguments théoriques ni assez de données numériques soutenant que la présence des NNA (connectés ou non) dans les solides périodiques est la signature de l'espace direct de la liaison métallique et de la conductivité. Il est tout de même important de signaler que ces attracteurs existent dans la phase métallique de non composés. Une déplétion de charge est formée entre site atomique et un attracteur sans appellation est formé, voir figure 4.11.

4.1.5 Analyse de l'effet de la pression par la méthode ELF

Nous savons bien que, le métal est constitué de réseau périodique de charge d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons uniforme et homogène. Les attracteurs du champ de gradient de la densité sont situés sur les noyaux des ions alors que le background de *jellium* [1] élève le nombre des points critiques non hyperboliques. Il est à noter qu'un tel système est structurellement instable et un modèle plus réaliste devrait être stable, et donc tous les points critiques doivent être hyperboliques. Cependant, le modèle du *jellium* nous dit que les valeurs de la fonction potentiel de la partie hors-core (ou cœur) à des points critiques confinés dans une fourchette très étroite indépendamment de leurs indices. Cette analyse à été mise en évidence par des résultats numériques de Mei et al. [28] sur les cristaux du lithium et du sodium.

Dans le cas de l'analyse de la fonction de localisation des électrons ELF des composés Ag_2HgI_4 et Cu_2HgI_4 , le *jellium* donne également lieu à un continuum de points critiques non hyperbolique qui est discrétisée par l'amélioration du modèle ELF. Toutefois, le comportement de l'ELF est très différente de celui de la densité de charge d'électrons car aux limites du core (cœur), la valeur de la fonction est sensiblement plus proche que ses valeurs de *jellium* 0.5 (signe d'une métallicité), voire les domaines de localisation des marges 0.2–0.3 et 0.6–0.77 des distances normalisées du noyau de l'atome du cuivre (voire

1. c'est un modèle cristallin ou les charges positives sont remplacé par un fond continu, voir par exemple <http://malsain.org/joss/surfaces/node39.html>

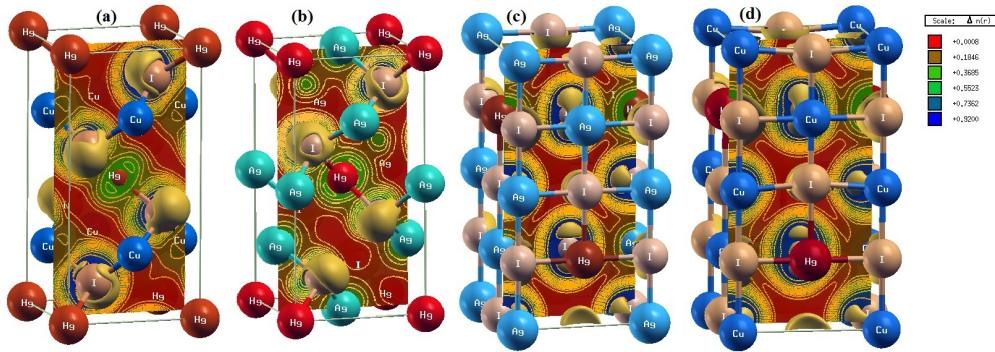


FIGURE 4.12 – tracé du contour 2D de la fonction de localisation électronique avec iso-surface $ELF = 0.83$ pour : (a) le Cu_2HgI_4 , (b) le chalcopyrite défectif Ag_2HgI_4 , (c) rocksalt effectif Ag_2HgI_4 et (d) rocksalt effectif du Cu_2HgI_4

figure 4.10), alors que les attracteurs du core, sont pochant de la valeur de 1 (couche k). Il y a nécessairement un bassin attracteurs de valence et la valeur de l'ELF définissons le domaine de localisation réductible est prévue d'être très petite que celle de la valeur de l'attracteur de valence $\eta(\mathbf{r}_a)$. Dans la phase métallique du Ag_2HgI_4 et du Cu_2HgI_4 . Ce domaine réductible de localisation forme un réseau de canaux tridimensionnel dans lequel la fonction de localisation d'électrons et l'électron et la densité de charge sont presque constante et compatible avec l'image des liaisons covalentes partielles fortement délocalisés (voire figures 4.13(c) et 4.13(d)). Cela signifie, que la partie covalente au nombre d'électrons par liaison inférieur est à 2 car le nombre d'électrons de valence disponible dans la cellule unitaire est généralement beaucoup plus inférieure de deux fois du nombre des bassins de valence.

Sur la phase Rock salt défective la signature du comportement métallique est claire : les attracteurs ELF forment un réseau connecté. La densité de charge est relativement plate ou étendue dans tous l'espace de la cellule unitaire, ce qui facilite la capacité de la conduction électronique. Sur les structures du côté droit des figures 4.12 et 4.13, il est clairement démontré que les cartes ELF des systèmes métalliques présentent de grandes zones, dans lesquelles la localisation des électrons est presque constante et proche de la valeur $\eta = 0.5$. Ces régions sont reliées l'un à l'autre par des canaux qui forment : des réseaux tridimensionnels selon la direction de la conductivité [35]. La transition de phase du com-

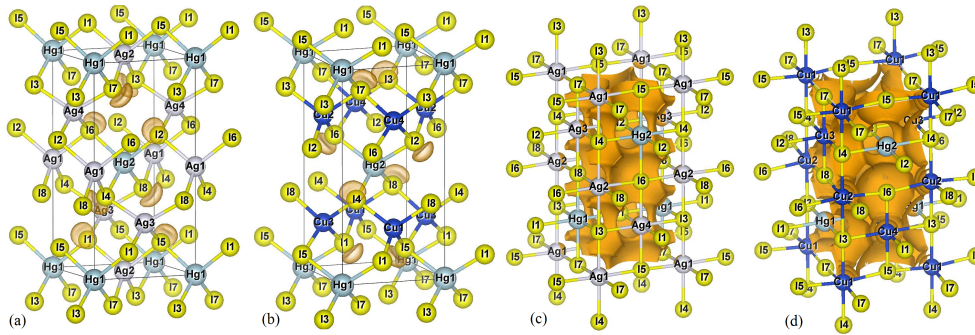


FIGURE 4.13 – Domaines de localisation des phases semi-conductrices et métalliques de nos composés, visualisé par un isosurface $ELF = \eta = 0.36$ pour le cas métallique et $ELF = \eta = 0.84$ pour les semi-conducteurs

portement plutôt semi-conducteur à celle plutôt métallique, engendre quelques remarques intéressantes : la principale source de la réorganisation des atomes de la phase sous pression est une réalisation d'un plus efficace emballage atomique au moyen de changements de coordination. Comme la pression croît sur la structure β de nos composés, il est à noter que le raccourcissement de l'approximation des distances entre voisines. Ce raccourcissement est accompagné par une augmentation dans le potentiel chimique (μ) du solide. Et comme on le sait, le potentiel chimique augmente toujours avec la pression (ou à température constante), le volume donc ce réduit, et garde la valeur de μ aussi basse que possible. La procédure se poursuit jusqu'à un stade où l'augmentation de la connectivité devienne énergiquement compétitif avec le raccourcissement de la distance inter atomique, et, éventuellement, une transformation de phase vers une coordination plus dense se produit, voire figure 4.13.

L'analyse de la figure 4.14 stipule, que tout en augmentant la pression, la planéité se développe considérablement au-delà des valeurs de la pression de transition P_t . Après le seuil de P_t , de nouvelles coordinations sont créées, voir le haut de la figure 4.14. L'émergence de la coordination de l'atome Hg de quatre coordination vers cinq fois peut être caractérisé par deux séries de mouvements : un déplacement atomique et la souche de cellule unitaire, qui principalement due à une réduction du ratio c/a . Afin de mieux comprendre comment le ratio c/a se comportent en compression, nous montrons sur la figure 4.14, son comportement en fonction de la pression (le ratio c/a est considérée comme une

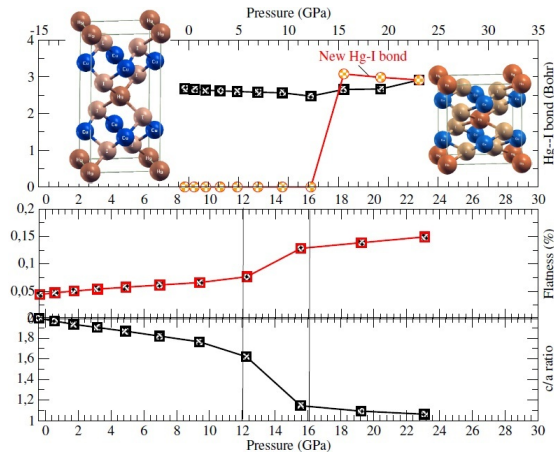


FIGURE 4.14 – Top, évolution de la liaison $Hg - I$ en fonction de pression et en bas, planéité (fa) and rapport (c/a) par rapport à la pression dans le composé $\beta-Cu_2HgI_4$

mesure du désordre des cations et des lacunes, cela impliquerait que le désordre des cations est en augmentation avec la pression). Cette image peut être visualisée dans la figure 4.15 : il y a une augmentation dans le nombre des bassins attracteurs ELF de l'atome I, $V(I)$. Cette tendance est liée à des changements dans les environnements atomiques et le profil énergétique. Nous avons observé que le nombre des liaisons I-I et le Hg-I augmente juste après l'état de transition est atteint. Probablement que les lacunes \square sont les plus compressibles ; ce qui donne une diminution rapide des distance $\square-I$, menant à un nouvel ordre atomique (la phase Rock salt défactive).

Bien que la fermeture de l'écart entre la bande de valence et de conduction soit considérée comme la signature de l'état conducteur, il a été montré que l'état isolation ne nécessite pas de gap énergétique [36]. Selon Walter Kohn les caractéristiques de l'isolation sont une plutôt une conséquence d'une localisation électronique stricte. Dans l'esprit de la pensée de Kohn : une délocalisation signifie que la fonction d'onde se décompose en une somme de fonctions qui sont localisées dans des régions déconnectées ou dans un nombre de particules de l'espace de configuration. La fonction de localisation d'électrons ELF peut être un outil permettant de vérifier si les électrons sont localisés. En fait, lorsque les électrons sont localisés, son accélération libre s'annule et donc on peut s'attendre à électrons localisées pour être lent ce qui correspond à des valeurs ELF proches de 1. Comme

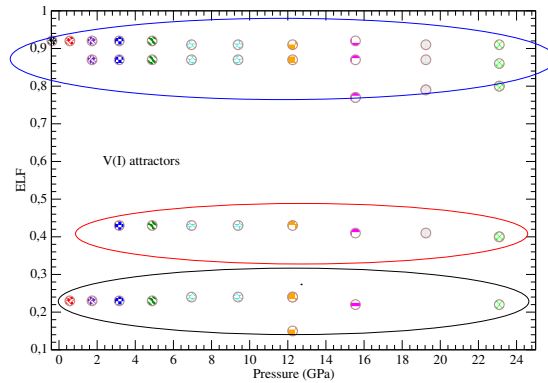


FIGURE 4.15 – Évolution des attracteurs de valence des trois bassins V(I) par rapport à la pression pour le composé $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$. Les bassins rassemblés par un ellipse bleu sont les liaisons ionique et les autre métalliques.

exemple de comparaison avec notre étude, prenons la figure 4.16 présentant les domaines de localisation d'un isolant covalente typique, le diamant, et d'un conducteur métallique (l'aluminium). Dans le diamant les attracteurs de valence au centre des pastilles entre deux noyaux ou core de carbone coïncident avec les liaisons (bonds) des points critiques de la densité de charge. La valeur d'ELF à ces attracteurs est proche de 1. ($\eta = 0.97$); par conséquent, l'énergie cinétique positive définit la densité et est très faible et est uniquement due à la répulsion Pauli puisque le terme de la fonctionnelle de von Weizsacker disparaît à ces points. Un système métallique comme le nôtre, est caractérisé par une valeur plutôt faible de l'attracteur de valence et par une fenêtre de localisation étroite. En conséquence de la planéité (délocalisation) de la fonction d'ELF de valence dans la région interstitielle, les points critiques ont de valeurs propres faibles, et donc une perturbation assez faible peut changer la nature et de la localisation des points critiques situés dans cette région.

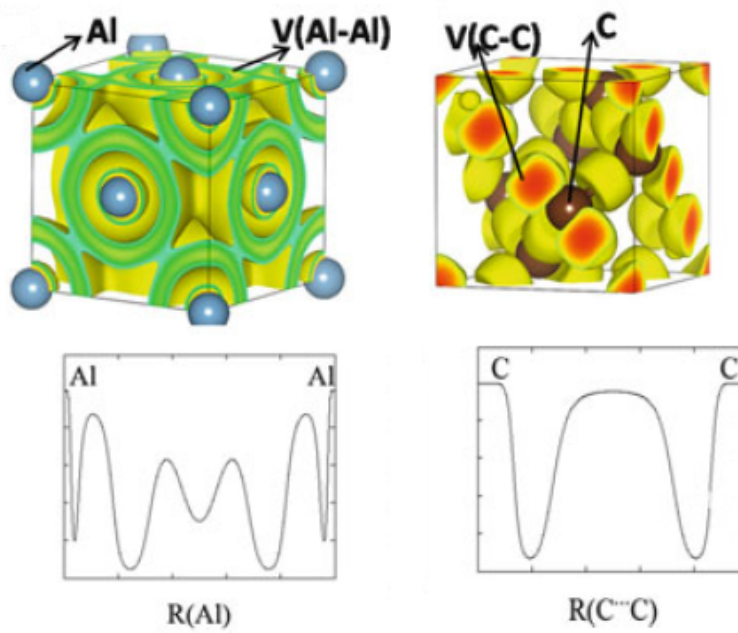


FIGURE 4.16 – (en haut) Isosurfaces 3D de la fonction ELF et (en bas) leurs profils correspondant 1D ELF le long de la direction de liaison cas des solides Al (fcc) et C-diamant.

Bibliographie

- [1] A. Otero-de-la-Roza and V. Lua na, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3761–3779 (2010).
- [2] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, and V. Lua na, *Physica B* **405**, 3658–3664 (2010).
- [3] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 wien2k, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna : Vienna University of Technology) (ISBN 3-9501031-1-2)
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [5] S. Hull, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1233-1314(2004)
- [6] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)
- [7] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
- [8] A. M Salem, Y. A. El-Gendy, G. B. Sakr, W. Z. Soliman, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **41**, 025311 (2008)
- [9] D. Zahn and S. Leoni, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 250201 (2004)
- [10] J. Contreras-García, A. Martín Pendás, B. Silvi, J.M. Recio *J Phys Chem B* **113**, 1068–1073 (2009)
- [11] J. Contreras-García, J.M. Recio (2010) *Theor Chim Acta* **128**, 411—418
- [12] Goddard WA, Wilson CW Jr (1972) *Theor Chim Acta (berl)* **26**, 211–230

- [13] FM Bickelhaupt, EJ Baerends *Rev Comput Chem* **15**, 1–86 (2000)
- [14] DL Cooper, R Ponec *Phys Chem Chem Phys* **10**, 1319–1329 (2008)
- [15] Ruedenberg K The physical nature of the chemical bond. *Rev Modern Phys* **34**, 326–376 (1962)
- [16] Wiberg KB *Tetrahedron* **24**, 1083–1096 (1968)
- [17] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*; John Wiley and Sons : New York, (1963).
- [18] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*; Saunders College Publishing : Fort Worth, (1976).
- [19] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; Dover : New York, (1966).
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press : Ithaca, (1948).
- [21] W. P. Anderson, J. K. Burdett, P. T. Czech, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8808 (1994)
- [22] L. C. Allen, J. F Capitani, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8810 (1994)
- [23] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*; Oxford University Press : Oxford, (1990).
- [24] C. Gatti, P. Fantucci, G. Pacchioni, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **72**, 433 (1987)
- [25] W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall, R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 380 (1987).
- [26] K. Edgecombe, R. Esquivel, V. H. Smith, F. J. Muller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **97**, 2595 (1992)
- [27] A. Martín Pendás; M. A. Blanco,; P.Mori S´nchez, V. Luana, *L. Phys. ReV. Lett.* **83**, 1930 (1999)

- [28] C. Mei, K. E. Edgecombe, V. H Jr.Smith, A. Heilingbrunner, *Int. J. Quantum Chem.* **48**, 287 (1993)
- [29] J. Contreras-García, A. Martín Pendás, B. Silvi, J. M. Recio, *J. Theor. Chem. Comp.* **113**, 1068 (2009).
- [30] A. I. Baranov, M. Kohout, *J. Phys. Chem. Solids.* **71**, 1350–1356 (2010)
- [31] A. Martín Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio and V. Luaña, *Phys. Rev. B* **62**, 13970–13978 (2000).
- [32] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory* (Oxford : Oxford University Press, 1990)
- [33] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
- [34] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, V. Luaña *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14721–14723 (2002).
- [35] B. Silvi , C. Gatti, *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 947-953.
- [36] W. Kohn, *Phys. ReV.* **133**, A171 (1983)
- [37] M Catti *Phys. Rev. Lett.* **87**, 035504 (2001)
- [38] M Catti *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, 3909–21 (2004)
- [39] A G Christy *Acta Crystallogr. B* **49**, 987–96 (1993)
- [40] H T Stokes and D M Hatch *Phys. Rev. B* **65**, 144114 (2002)
- [41] Toledano P and Dmitriev V 1996 *Reconstructive Phase Transitions* (Singapore : World Scientific)
- [42] P. Toledano, K. Knorr, L. Ehm and W. Depmeier, *Phys. Rev. B* **67**, 144106 (2003)
- [43] L. C. Andrews and H. J. Bernstein, *Acta Crystallogr. A* **44**, 1009–18 (1988)

- [44] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov and H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **221**, 15–27 <http://www.cryst.ehu.es> (2006)
- [45] M A Blanco, J M Recio, A Costales and R Pandey, *Phys. Rev. B* **62**, R10599–602 (2000)
- [46] J M Perez-Mato, M I Aroyo, C Capillas, P Blaha and K Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 049603 (2003)
- [47] M Catti *Phys. Rev. B* **65**, 224115 (2002)
- [48] H Z. Sowa *Kristallogr.* **215**, 335–42 (2000)
- [49] H Sowa *Acta Crystallogr. A* **59**, 266–72 (2003)
- [50] D. M. Hatch, H. T. Stokes, J. J. Dong, J. Gunter, H. Wang and J. P. Lewis, *Phys. Rev. B* **71**, 184109 (2005)
- [51] R. D. Carnahan, *J. Am. Ceram Soc.* **51**, 223 (1968)
- [52] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990)
- [53] F. SEITZ, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York (1940).
- [54] T. W. Richards. *PNAS* **1**, 411 (1915).
- [55] P. W. Bridgman. *PNAS*, **8**, 361, (1922).
- [56] J. Gilman. *Electronic Basis of the Strength of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, U. K., (2003).
- [57] A. Banerjea y J. R. Smith. *Phys. Rev. B* **37**, 6632, (1988).
- [58] J. H. Rose, J. Ferrante, y J. R. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 675 (1981)
- [59] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature* **371**, 683–686 (1994)

- [60] JK Burdett, TA McCormick *J Phys Chem A* **102**, 6366–6372 (1998)
- [61] RF Nalewajski *J Phys Chem A* **44**, 10038–10043 (2005)
- [62] JF Dobson *J Chem Phys* **94**, 4328–4332 (1991)
- [63] M Kohout, K Pernal, FR Wagner, Y Grin *Theor Chem Acc* **112**, 453–459 (2004)
- [64] B Silvi *J Phys Chem A* **107**, 3081–3085 (2003)

Conclusion

Pour obtenir un aperçu des transformations subies par deux composés de type Adamantine (le Ag_2HgI_4 et le Cu_2HgI_4) lors de leur pressurisation ; nous avons utilisé dans cette thèse un *toolkit* entre le concept théorique de la DFT et une fonction quantique (ELF) capable d'identifier leurs entités chimiques, leurs interactions et de quantifier leurs caractéristiques. Ces informations sont ainsi obtenues grâce à des concepts topologiques basés sur l'analyse du vecteur flux gradient associé à cette fonction. Cette stratégie est obtenue par une partition discrète de l'espace réel du système. Où chaque point de l'espace n'a qu'un vecteur de flux associé, l'espace est ainsi divisé en régions discrètes suivant le maximum auquel les vecteurs de flux se terminent. Par définition, ces régions ne contiennent qu'un maximum. Chacun d'eux est séparée des autres régions par des surfaces de flux nulles du gradient associé au champ vectoriel.

Lors de la pressurisation de nos composés, un raccourcissement des distances des voisins les plus proches se produit. Ce raccourcissement s'accompagna d'une augmentation de leur énergie libre de Gibbs (Identifié par le potentiel chimique). Comme l'énergie libre Augmente toujours avec la pression (à température constante), le volume diminue et garde l'énergie libre aussi basse que possible donnant ainsi lieu à une transition de type ordre désordre. Les résultats montrent que, le processus se poursuit jusqu'à ce que l'augmentation dans la connectivité devienne énergiquement concurrentielle avec le raccourcissement des distances, et finalement une transition de phase vers une structure plus dense se produit. La transition de phase qui se produit dans nos composés est accompagnée par des changements dans la liaison chimique et caractérisée par l'apparence de nouvelles caractéristiques électroniques, une métallisation. Du point de vue chimique, cette transition révèle un potentiel incroyablement riche pour aider notre compréhension des liaisons chi-

miques dans la structure défective. Un principe unificateur est l'application générale des facteurs microscopiques déterminant la progression de ces polymérisations. La minimisation du potentiel chimique est clairement facilitée par une entité, qui change de nature à de la structure à une autre plus dense. La nature orbitale du métal résultant : forme une zone délocalisée de nuage d'électrons. Le chevauchement des orbitales atomiques est tellement fort que les bandes formées sont beaucoup plus larges que la séparation d'énergie d'orbitales. Ces Orbitaux perdent leur individualité et les électrons peuvent être considérés comme se déplaçant librement. Le message novice de cette étude est que la pression peut changer la nature des liaisons chimiques d'une manière profonde. Cela peut impliquer des structures à symétries totalement différentes et, surtout, de nouvelles liaisons chimiques énergétiquement différentes. Cette conclusion est étayée par une mosaïque de résultats théoriques. Elle devrait également contribuer à stimuler les phénomènes dans d'autres systèmes tout en gardant à l'esprit que la compréhension de l'organisation des liaisons, permet le contrôle et l'optimisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux sous pression



Towards a deeper understanding of physical and chemical properties of $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ defective crystals, from first principles calculations [☆]



M. Dahmani ^a, Tarik Ouahrani ^{a,b,*}, M. Mebrouki ^{a,b}, A.H. Reshak ^{c,d}

^a Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, B.P. 230, 13000 Tlemcen, Algeria

^b École Préparatoire Sciences et Techniques, département de Physique BP 165 R.P., 13000 Tlemcen, Algeria

^c New Technologies - Research Center, University of West Bohemia, Univerzitni 8, 306 14 Pilsen, Czech Republic

^d Center of Excellence Geopolymer and Green Technology, School of Material Engineering, University Malaysia Perlis, 01007 Kangar, Perlis, Malaysia

ARTICLE INFO

Keywords:

FP-LAPW

Phase transition

Second harmonic generation

Bonding properties

ABSTRACT

Pressure effect on the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ defective compounds is studied from the point of view of the density functional theory. The pressure-induced changes chemical coordination and bonding nature were attributed to an order–disorder phase transition in the cation sublattice. Advantages of the analysis of the topology of the electron localization function (ELF) in the characterization of the chemical bonding change are illustrated. The ELF gives deep insight for interpreting the bonding behavior of the metallic defect rock salt structure while pressure is increasing. The calculated energy band gaps from mBJ(EV-GGA) potentials are used to predict electro-optic properties of the β phase of the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds. We make use of interband and intraband resonances contributions to analyze linear and nonlinear susceptibilities. The analysis makes semiconducting phase of the investigated compounds as promising for an intensive optoelectronic application.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Attention towards comprehensive study of the behavior of defective materials exposed to variable thermodynamic conditions rests in many instances on detailed knowledge of the correlation between their observable properties and interactions around their constitutive atoms. The noteworthy structural and chemical features in the defective compounds present a paradigmatic case to investigate this correlation. In fact, defective crystal can be

subject of interest for improving many properties, like formation energy and magnetic structure [1], electro-optical [2,3], and electrical conductivity applications [4]. Defective conductors in their α phases (like Ag_2HgI_4 , Ag_2CdI_4 , Cu_2HgI_4 , Ag_2ZnI_4 , Ag_3SnI_5 and Ag_4PbI_6) exhibit exceptionally high values of ionic conductivity within the solid state. Indeed, their conductivities often reach values of order of $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, which are comparable to those observed in the molten state [5]. Thermo-ohmic transitions of the observed polymorphs of $\beta\text{-Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\beta\text{-Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ (\square denotes a cation vacancy) have been the subject of recent experimental [6] and theoretical investigations [5]. The vacancies in the silver structure are occupied by the copper ions in the copper structure and vice versa. Mcomber et al. [6] have undertaken Raman spectroscopy measures at some elevated temperatures to delineate the pressure–temperature phase diagram of the

[☆] This Document is a collaborative effort.

* Corresponding author at: Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, B.P. 230, 13000 Tlemcen, Algeria.

Tel./fax: +213 43 20 18 24.

E-mail address: tarik_ouahrani@yahoo.fr (T. Ouahrani).

investigated compounds. Above temperature equal to 70 °C at ambient pressure the two compounds transform from a β ordered electronic conductor into the α phase which displays mixed ionic and electronic conductivity and disorder of the Cu^+/Ag^+ and Hg^{2+} ions. There is a great recent interest in the applications of the $\beta\text{-Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\beta\text{-Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ properties, making them good candidates as solid electrolytes [7]. Emphasis has been also placed on linear optical properties of these compounds (see Ref. [8]). However, the study was restricted to the first order of the dielectric function. Significant advances in the knowledge of linear and non-linear optical properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\beta\text{-Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ are possible, thanks to *ab-initio* studies that contribute and envisage possible applications in the industrial applications.

The analysis of solid–solid phase transitions involving dramatic changes in the localization pattern has become a major topic over the last years, thanks to some new available high pressure techniques. Despite the strong interest in the characterization of the properties of defective compounds, there are, to our knowledge, few experimental studies [9–12], of its properties at high pressures, probably due to the difficulties found in growing these crystals [13]. On the contrary, there are several measurements of the physical properties of other sulfide-based adamantane ordered-vacancy compounds (ZnGa_2S_4 , CdGa_2S_4 , CdAl_2S_4 , and HgAl_2S_4) under pressure [14–18], and very recently in the Gallium based compounds like CdGa_2Se_4 [11], HgGa_2Se_4 [10] and HgGa_2S_4 [9,12].

Pressure constitutes a key parameter for precise tuning of interatomic distances, controlling the electronic structure and virtually all the interatomic interactions that determine materials properties. In order to determine the cause of higher values ionic conductivity of $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds, Hull et al. [5], using temperature dependent powder neutron diffraction and impedance spectroscopy techniques, have found the following $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ polymorphic sequence. Although the situation is complicated by the presence of the intervening γ hexagonal phase over a narrow temperature range, which interrupts the second-order transition, the ϵ phase is found rather as a *bcc* cubic structure.

Quantitative and rigorous formalisms based on the topological analysis of scalar fields as the electron density or the electron localization function (ELF) have been successfully used to study chemical changes induced by pressure in crystalline solids due to their ability to decompose the space in meaningful chemical fragments. Even the main applications of ELF to solid state studies have been centered on the description of intra-phase phenomena and the characterization of bonding [19,20]. Silvi and Gatti established numerous models to describe metallic systems [21]. Also, using the fact that topological procedure can decompose the crystal to a non-overlapping space. Recio et al. have devoted a number of works to follow up transition mechanism of pressure induced reconstructive [22] or displacive [23] transitions along many simple and complex compounds [23,22].

From a chemical point of view, a phase transition is characterized by a change in the number of bonds. Consequently, a measure of the pressure affecting bonds can be very informative. However, no much works have been

devoted to track chemical bonding changes under pressure variation for this kind of entitled materials. Exploring the effect of pressure on chemical and physical properties of these materials can be guided by *ab initio* quantum mechanical calculations, avoiding expensive *trial and error* experimental processes. The electron localization function (ELF) [24,25] ability to unveil the nature of bonding led us to conduct a systematic study to investigate this change under the influence of pressure. Analyzing the optical properties of the entitled compounds will be also a part of this work.

The present paper is organized in three more sections. In Section 2, the computational details are briefly summarized. Section 3 is divided into three more sections, it contains the results of our analysis. The paper ends with the main conclusions of our work.

2. Method of calculation

The main outcome of our calculation strategy is to investigate optical response of the investigated compounds. The key piece in this study is to calculate momentum matrix elements and band structures. The highlighted clues of our investigation are the permitted interband and intraband transitions which obey to the selection rules [26]. In order to build our computational strategy, we have followed first-principles methodologies based on the density functional theory as implemented in WIEN2K [27] package. As a general guideline, structural and geometrical optimization tasks were calculated under the local density approximation (LDA) [28], and the generalized gradient approximation (GGA) using Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient [29] parametrizations, whereas the modified Becke and Johnson (mBJ-LDA) potential [30] was used for electro-optic investigation. The latter improves the potential exchange by adding a semi-local orbital ($V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r})$; there is no associated exchange functional E_x). The diagonalization of the Hamiltonian gives accurate eigenvalues, and thus the calculated band gaps of the materials come out in good agreement with experiments. For mBJ, the band gaps are considerably improved, while the effective masses are severely underestimated [31]. In the case of the EV potential, the equilibrium lattice constants are too large as compared to experiment and lead to an unsatisfactory total energy [32,33].

An extension of CRITIC [34] code has been recently developed to carry out a thorough topological analysis of the electron localization function (ELF) [24,25] in crystals. By means of this function we can calculate electronic charge transfer between atoms. This latter is intimately linked to the allowed electronic transitions between the valence and conduction band, and precisely to the linear response of the system to electromagnetic radiation described by means of the dielectric function $\epsilon(\omega)$.

Another focus in our study is on analyzing the wave function. For this, we will use electron localization function tool (ELF). From a theoretical standpoint, ELF can be understood in terms of the excess of kinetic energy density introduced in the system by Pauli repulsion, $t_p(\vec{r})$. This quantity is computed by subtracting the bosonic

contribution $|\nabla\rho(\vec{r})|^2/8$ from the kinetic energy density of the system, $t(\vec{r})$. Re-scaling with respect to the homogeneous electrons gas like in the original definition provides the core of ELF, $\eta(\vec{r})$.

$$\eta(\vec{r}) = \frac{t_p(\vec{r})}{t_w(\vec{r})} = \frac{t(\vec{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho}}{c_F \rho^{5/3}(\vec{r})} \quad (1)$$

where c_F is the Fermi constant. According to this definition, the regions of electron pairing (where the Pauli principle is less relevant) would have a small η value. In order to inverse this relationship and map it in a closed interval, the final function was defined as follows:

$$ELF = \eta = \frac{1}{1 + \eta^2(\vec{r})} \quad (2)$$

It can be easily seen that ELF runs from 0 to 1, and equals to 0.5 for the uniform electron gas. The final stone for the ELF analysis was led following Bader's idea of the topological analysis of the electron density [24,25]

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

A^{II}B₂^{III}X₄^{IV} family of ordered-vacancy compounds (OVCs) (semiconductors of the adamantine-type tetrahedrally coordinated) derive from the zinc blende or sphalerite (F43m) structure. They have a vacant cationic site in an ordered and stoichiometric fashion; i.e., a stoichiometric vacancy is located at a fixed Wyckoff position in the unit cell [35]. Our two compounds, Ag₂HgI₄ and Cu₂HgI₄, have doubled zinc blende unit cells along one of the *cubic* axes such that $c = 2a$. They are derived from chalcopyrite structure [36] by distributing the $4 \times \text{Cu}/\text{Ag}^+$, $2 \times \text{Hg}^{2+}$ and $2 \times \square$ (\square denotes a cation vacancy) in different ways over the eight cation sites. Their space groups are $I\bar{4}$ for the β -Ag₂Hg□I₄ compound and $I\bar{4}2m$ for the β -Cu₂Hg□I₄ one. The Ag and Hg cations still form separate AgI₄ and HgI₄ tetrahedra, but the anion is now surrounded by one pair of Hg atoms, one Ag atom and one vacant site. The three cations surrounding the anion occupy nonequivalent crystal sites, so that the anion is free to move in all directions inside the I(AgHg₂□) tetrahedron. As a result, the equilibrium position of the anion is fixed by a set of independent coordinates (x, y, z). In the defect stannite β -Cu₂Hg□I₄ structure, the Hg cations are distributed over equivalent crystal sites, so that a single Hg-I distance is present inside the I(CuHg₂□) tetrahedron. This implies that the anion must be shifted by equal amounts along the x and y directions and its positional coordinates become (u, u, v).

We have completed extensive numerical analyses in order to secure stability of the computed zero pressure equilibrium values. We convert the calculated energy–volume (E, V) into static and finite-temperature pressure–volume (p, V) isotherms using numerical and analytical procedures coded in the GIBBS program [37]. Thermal contributions are included by means of a non-empirical quasi-harmonic Debye-like model. This approach only needs the set of (E, V) points and the calculated static bulk

modulus to evaluate thermodynamic properties at different temperatures. At each volume, the internal parameters (x, y, z) or (u, u, v) are optimized to give the minimum total energy following a conjugate gradient algorithm. This procedure provides the dependence of the total energy on volume, which serves as an input for the determination of the equation of states (EOS). The athermal (static) computed lattice parameters for β -Ag₂Hg□I₄ compounds are around 1.94% (LDA) smaller and 0.16% greater (GGA) than the observed data at room temperature [5]. For the β -Cu₂Hg□I₄ compound shows values 4.24% (LDA) smaller and 1.04% greater (GGA) than the measured of ref [5] (see Table 1). For a range of pressure between 0 and 40 GPa, we note a displacement for the internal atomic position of $0.02 \times a$ Å along the x/y direction and $0.01 \times a$ Å along the z one, which means a large transformation of the structure along the z direction. The c/a ratio change approaches a $0.5 \times c$ Å of the structure (a and c being the lattice parameters of the tetragonal structure).

Phase transitions studies for the highlighted compounds subject of this study are traditionally conducted under temperature effect [6]. However, many Raman scattering and optical absorption measurements [16,9–11] stipulate that the family of the defective crystals can also undergo order–disorder processes under the pressure effect. In this contribution, our calculations have been directed to compute the total energy and pressure-induced phase transition of the β phase of Ag₂Hg□I₄ and Cu₂Hg□I₄ in a wide range of lattice parameters ranging from 80 to 110% of the equilibrium geometries. The energy surface is then used to obtain the volume dependence of pressure at 0 K. These dependencies are gathered in Fig. 1(a) and (b). By means of the Gibbs energy differentiation ($\Delta G = 0$) (see Fig. 1(c) and (d)) between phases, we have found a pressure transition from $I\bar{4}$ to defect Rock salt phase equal to $P_t(\text{LDA/GGA}) = 4.4872/6.7544$ GPa for the Ag₂Hg□I₄ compound, and from $I\bar{4}2m$ to defect Rock salt phase equal to $P_t(\text{LDA/GGA}) = 18.4216/19.2427$ GPa for the Cu₂Hg□I₄ one. The actual crystalline phases, exhibited in Fig. 1(a) and (b), show clearly that the $I\bar{4}$ and $I\bar{4}2m$ structures for the β -Ag₂Hg□I₄ and β -Cu₂Hg□I₄ respectively lie in its local minimum energy, confirming the observed neutron diffraction data [5]. Raman measurements of Gomis et al. [10,11,9] confirm the existence of this defect rock salt structure at intermediate pressure. The CdGa₂Se₄ [11], HgGa₂Se₄ [10] and HgGa₂S₄ [9] naturally subject of temperature-dependent order–disorder transition also show pressure induced transformation at respectively, 23, 22 and 18 GPa. The authors found a change from tetrahedrally coordinated semiconductor phases towards octahedrally coordinated metallic phases, confirming their rock salt structure.

3.2. Electronic properties

Recently, Tran and Blaha proposed an orbital independent exchange semilocal potential (see Ref. [38]) by modifying the BJ exchange potential (see Ref. [39]) to reproduce the band energy gaps of solids as much as accurate in competition with that of the accurate but expensive local approximation plus

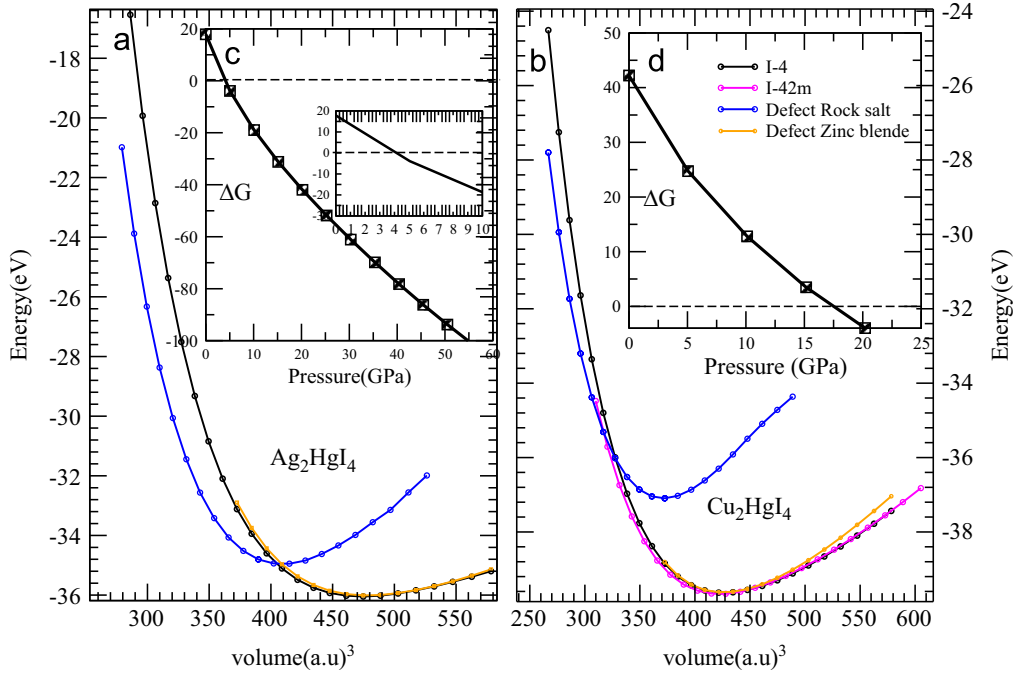


Fig. 1. (a) and (b) The plot calculated total energy versus volume and (c) and (d) calculated ΔG energies for all involved phase transitions of stannite $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and defect chalcopyrite $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds.

the dynamical mean-field theory (LDA+DMFT) [40] and the GW Quasi-particle [41] methods. The modified BJ exchange potential [38] can be reformulated as follows:

$$\begin{aligned}
 v_{x,\sigma}^{\text{TB}-\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = & \left(1.023 \sqrt{\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r}')|}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} d\mathbf{r}'} - 0.012 \right) \\
 & \times \left\{ \frac{2\sqrt{3}[\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{x_{\sigma}(\mathbf{r})}]^3}{x_{\sigma}(\mathbf{r})} \left[\left(1 + \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) \right) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - 1 \right] \right. \\
 & \left. + \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}}{\sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2} \right)^{1/2} \right\} \\
 & - \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}}{\sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2} \right)^{1/2}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$v_{x,\sigma}^{\text{TB}-\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = c \times \left(v_{x,\sigma}^{\text{BJ}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{10t_{\sigma}(\mathbf{r})}{3\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} - \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{10t_{\sigma}(\mathbf{r})}{3\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \right), \quad (4)$$

where Ω is the unit cell volume, x_{σ} is related to the topology of the electron charge density, which can be obtained from the electron charge density, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$, $\nabla \rho_{\sigma}$ and $\nabla^2 \rho_{\sigma}$ are gradient and Laplacian of the electron charge density, respectively, and $t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}$, the electron kinetic-energy density. The mBJ exchange potential improves the potential exchange by adding a semi-local orbital. The diagonalization of the Hamiltonian gives accurate eigenvalues, and thus the calculated band gaps of the materials come out in good agreement with experiments.

Now we discuss our results pertaining to the electronic properties of the investigated compounds via the energy band structure and density of states. For the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ in their β phase, the mBJ and Engel-Vosko

(EV-GGA) [42] calculations predict that both valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) are located at Γ point resulting in a direct band gap ($\Gamma_c - \Gamma_v$). The calculated energy band gaps from mBJ(EV-GGA) potentials are found equal to $E_g = 1.9(1.65)$ eV and $E_g = 1.50(1.42)$ eV for the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds respectively, (see Fig. 2). For the sake of comparison, we have found only two rare experimental reports which give respectively a measure of the band gap of 1.9/1.96 eV and 2.1 eV at room temperature for the β - $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and β - $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds [5,43].

Let us turn to density of state (DOS) and its partial decompositions, which are indeed outstanding. Partial DOS for the β and Rock salt phases of the studied materials are gathered in Fig. 3. For the semiconducting β phase of our compounds, we can see in Fig. 3 that: the low-energy set of the valence bands ranging from -14 to -13 eV arises mainly from the I 5s states. We notice that there is a strong hybridization between Ag/Cu-p and I d orbitals localized around the range of -6 eV to Fermi level. The intermediate energy subbands situated at about -8 eV and -6 eV consist entirely of Hg d and Hg s states, respectively. The top of the valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB) are mainly composed of I 5p/I-d binding levels and Hg 5s antibinding levels, respectively. A careful analysis of this Fig. 3 shows that while going to the Rock salt metallic phase the s-, p-, and d-orbital contributions shift to the Fermi level.

3.3. Bonding properties

A consistent and physically sound study of the chemical bonding under external pressure effect requires an adequate method [22]. For this, we have chosen accordingly to use

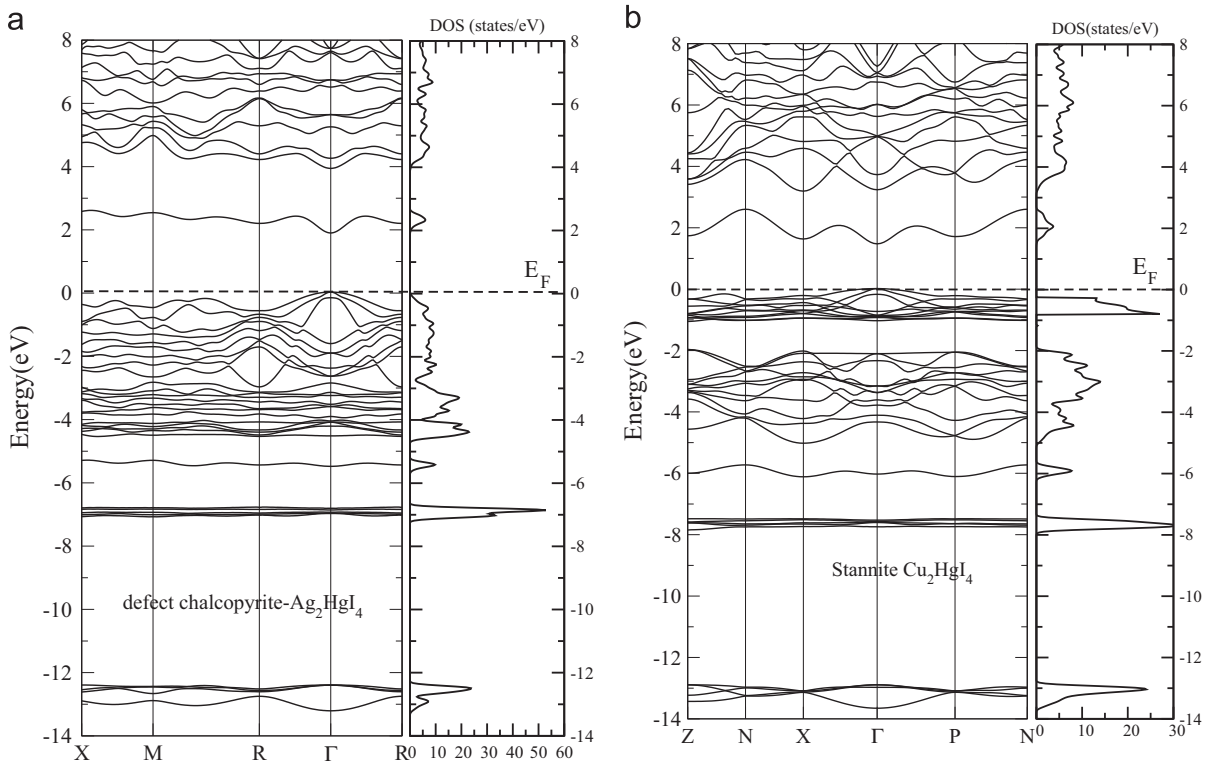


Fig. 2. Mbj-LDA band structure plot along the height symmetry points of stannite Cu₂HgI₄ and defect chalcopyrite Ag₂HgI₄ compounds.

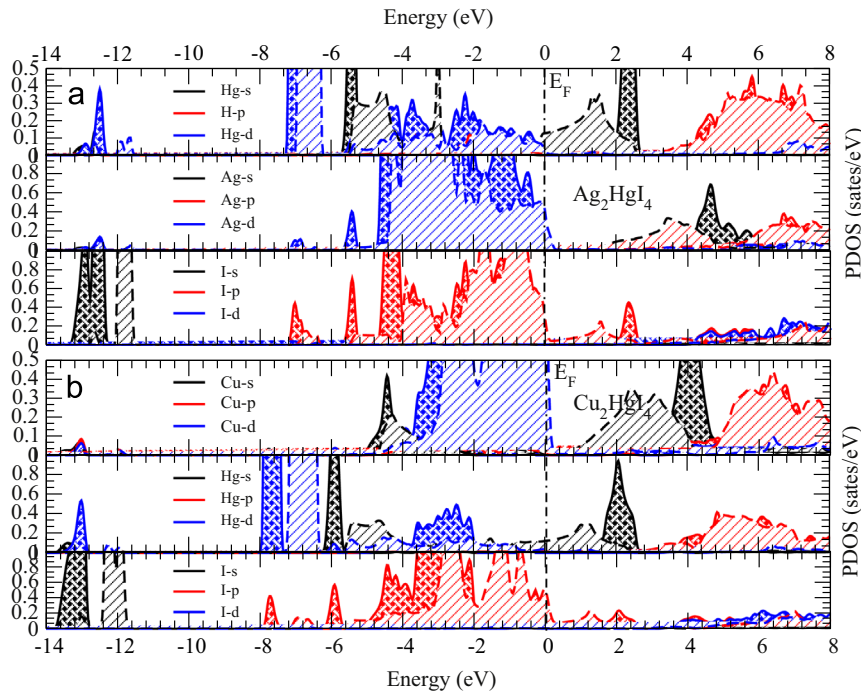


Fig. 3. Calculated partials density of states within the mBJ-LDA of the investigated compounds, crossed lines for β phase and angled lines for defect rock salt phase.

Electron localization function (ELF) formalism [24,25]. This method has shown its evidence in several studies as an excellent alternative to a simple representation of the charge

density. As pointed out by Contreras-García et al. [44], the ELF exhibits maxima at the most probable positions of localized electron pairs and each maximum is surrounded by a basin in

which there is an increased probability of finding an electron pair. These basins correspond to the qualitative electron pair domains of the Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR).

Besides, this kind of exhaustive partition has, in the solid state, the advantage of enabling an unequivocal assignment of basin contributions to many properties of the solid [22]. ELF

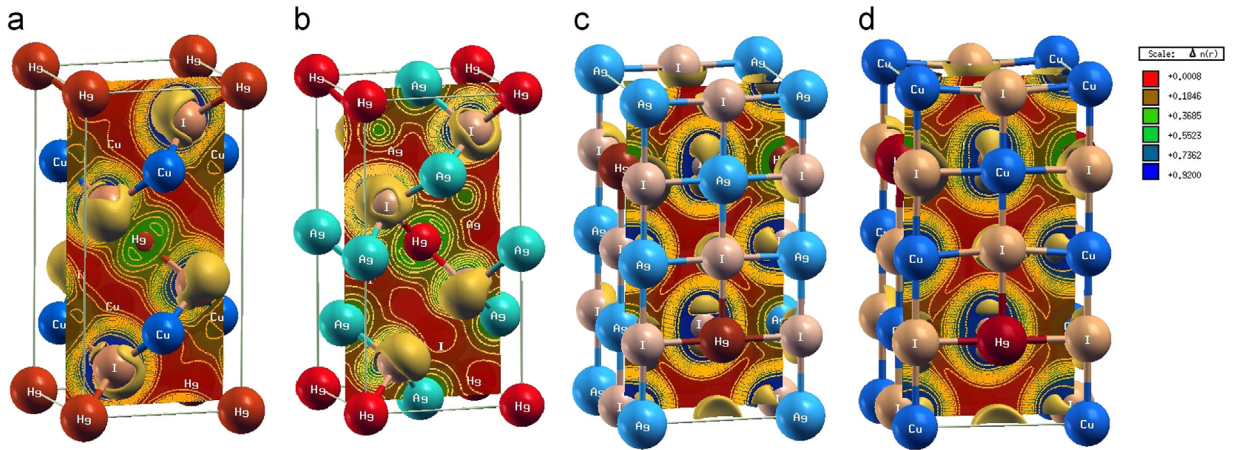


Fig. 4. 2D contour plot of the electron localization function for $ELF=0.83$ for : (a) stannite $Cu_2Hg\Box I_4$, (b) defect chalcopyrite $Ag_2Hg\Box I_4$, (c) defect rock salt $Ag_2Hg\Box I_4$ and (d) defect rock salt $Cu_2Hg\Box I_4$.

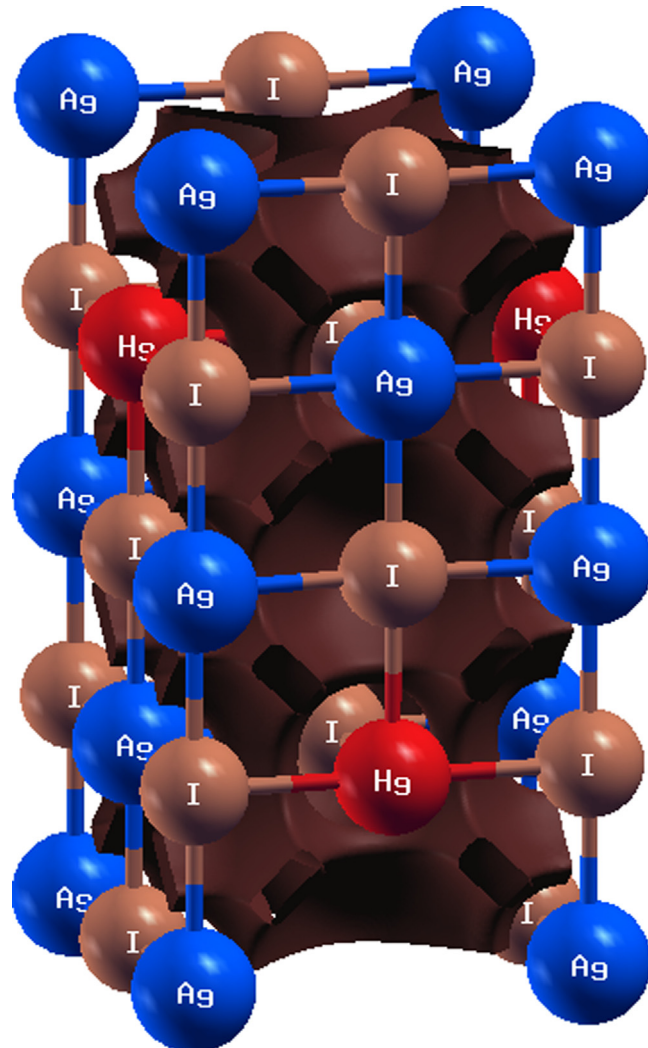


Fig. 5. Localization domains of the channels in metallic defect rock salt $Cu_2Hg\Box I_4$, $ELF = \eta = 0.36$.

gradient encloses 3D regions or basins that can be bed-fellowed with electron shells, bonds, or lone pairs. These basins can be partitioned in finite, disjoint, and space filling regions as in the case of the atom in molecule approach [45]. Each of these basins contains a maximum or attractor of ELF, and between two of these attractors we can find a first-order saddle point whose ELF value provides details about the interaction between the corresponding basins. Fig. 4 displays ELF iso-surface plots of the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds in its semiconducting β and metallic Rock salt phases. Regarding the β phase of our structures, the ELF values of the

Iodine sites are approximately equal to one; showing the strong localization of the circular attractors, while those of the Hg, Cu/Ag sites have a rather low ELF value approaching $\eta=0.36$. The non-spherical contours of the Iodine anion infer that covalent bonds exist in this system. Bader charge analysis proves this judgement as we calculate the degree of covalency [46]. Thus, the situation of the β phase on a topological van Arkel–Ketelaar diagram would correspond to the covalent ionic edge, much closer to the covalent than to the ionic vertex. The situation of defect Rock salt phase is a little different. As a signature of metallic behavior, the ELF attractors

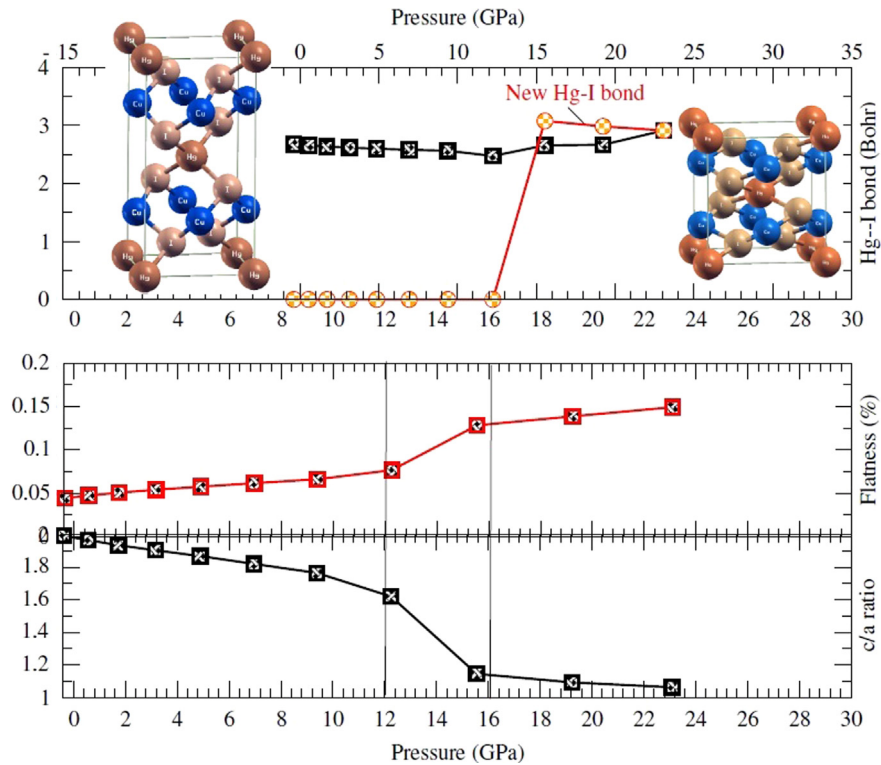


Fig. 6. Top, Hg–I bonds as a function of pressure and bottom, flatness (f_a) and (c/a) ratio versus pressure of the $\beta\text{-Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compound.

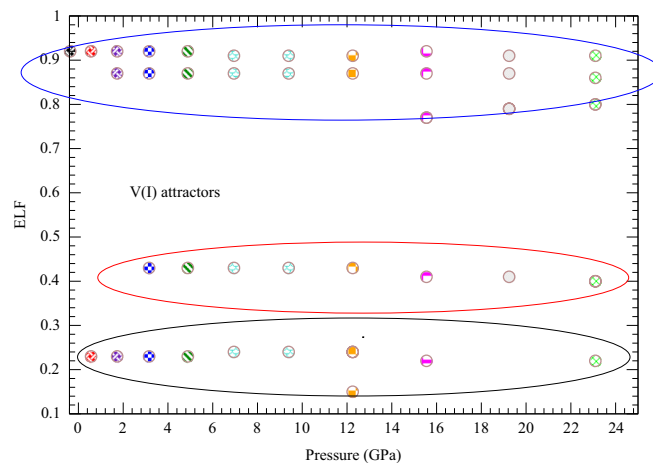


Fig. 7. Evolution versus pressure of valence attractors of three V(I) basins for the $\beta\text{-Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compound.

form a connected network. The charge density is relatively flat, which facilitates the electronic conduction.

From the structures of the right side of Fig. 4, it is clearly shown that the ELF maps of metallic systems present large areas within which the electron localization is nearly constant and close to the value $\eta=0.5$. These regions are connected one to the other by channels which form infinite one-, two-, and three-dimensional networks according to the conductivity directionality [47], see Fig. 5.

The phase transition from semiconducting to metallic structure engenders some interesting remarks: the main source of the phase reorganization under pressure is the achievement of a more efficient atomic packing by means of coordination changes. As pressure increasing on the β structure of our compounds, a shortening of nearest neighbor distances occurs. This shortening is accompanied by a raise in the chemical potential (μ) of the solid. Because the chemical potential always increases with pressure (at constant temperature), volume is reduced while keeping μ as low as possible. The procedure continues up to a stage where the increase in connectivity becomes energetically competitive with the shortening of distances, and eventually a phase transformation to a more denser coordination occurs. Analysis of Fig. 6 stipulates that while increasing pressure the flatness grows drastically beyond the transition pressure values. After this threshold P_t a new coordination are created (see the top of Fig. 6). The emergence of coordination from Hg four-fold

to Hg five-fold coordinated can be characterized by two sets of movements: the atomic displacement and the unit cell strain, which are mainly a reduction of the c/a ratio. Fig. 6 helps to better understand the behavior of the c/a ratio under compression (In fact, c/a ratio is considered as a measure of cation-vacancy disorder, which means that cation disorder is increasing with pressure). This picture can be visualized in Fig. 7: there is an increase in the number of basins for the ELF attractors $V(I)$. This change is related to the changes in the atomic environment and the energetic profile. We have observed that the I-I and the Hg-I bonds number increases just after the transition state is reached, for the vacancy \square are evidently the more compressible. This gives a rapid decrease of the \square -I distance leading to a new atomic order (defect Rock salt phase).

3.4. Optical properties

Another issue that must be addressed regards the optical properties of the entitled compounds. Some information may be gained by examining the linear response and the second harmonic generation properties. The second harmonic generation (SHG) process involves the absorption of two equal photons and the emission of a third one with twice their energy due to energy conservation. In order to conduct an adequate study on optical properties, it is essential to start with the calculation of

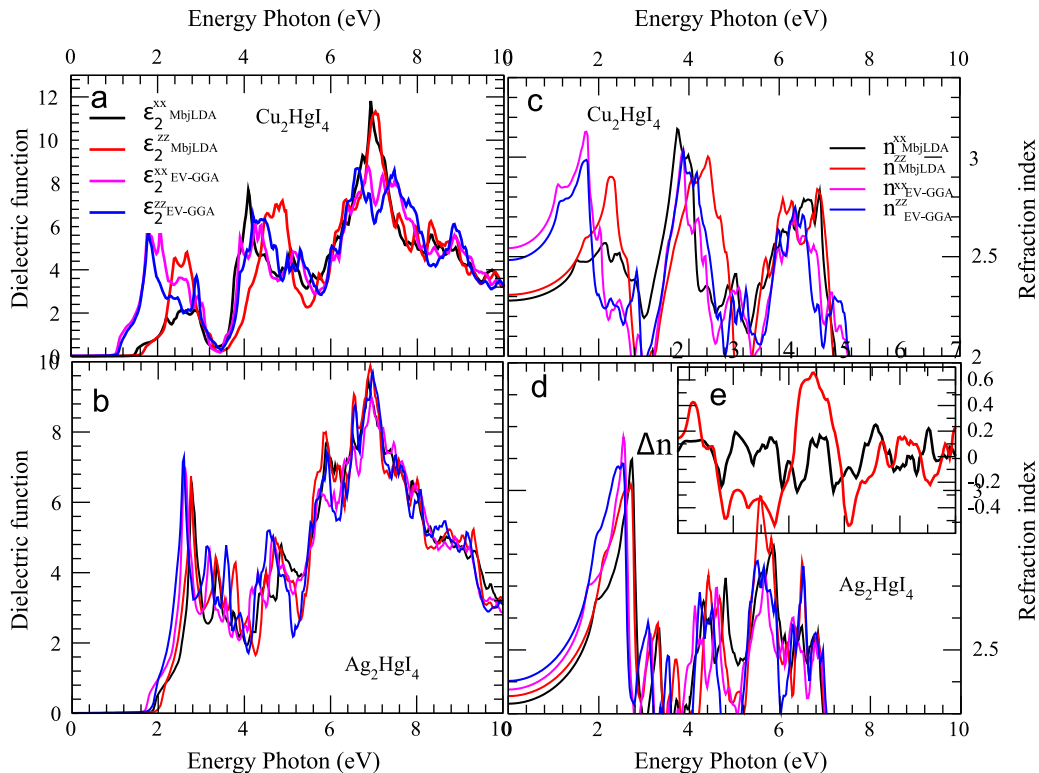


Fig. 8. (a) and (b) Calculated imaginary part of the electronic dielectric function ($\epsilon_2(\omega)$). (c) and (d) plots represent refractive index for both polarizations $E \perp c$ and $E \parallel c$. The plot named (e) represents the birefringence dispersion (Δn), line in red for $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ compound and line in black for the $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ one. (For interpretation of the references to color in this figure caption, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

The lattice constant, a and c , the bulk modulus BO and internal atomic positions $\{u, v, x, y, z\}$ for $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ in its β and defect rock salt structure, along experimental exiting data.

	a (Å)	c (Å)	u	v	x	y	z	BO (GPa)
$\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$								
$\bar{1}\bar{4}$ (LDA)	6.20	12.35	–	–	0.274	0.232	0.137	25.0576
$\bar{1}\bar{4}$ (GGA)	6.54	13.17	–	–	0.259	0.242	0.130	16.49
$\bar{1}\bar{4}$ at $T=298$ K [5]	6.3194	12.606	–	–	0.271	0.229	0.135	–
Defect rocksalt (LDA)	6.14	12.06	–	–	–	–	–	56.4616
Defect rocksalt (GGA)	6.47	12.22	–	–	–	–	–	33.0292
$\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$								
$\bar{1}\bar{4}$ 2 m(LDA)	5.81	11.56	0.285	0.127	–	–	–	29.8514
$\bar{1}\bar{4}$ 2 m (GGA)	6.13	12.82	0.267	0.134	–	–	–	16.8791
$\bar{1}\bar{4}$ 2 m at $T=298$ K [5]	6.0672	12.2266	0.2678	0.1240	–	–	–	–
Defect rocksalt (LDA)	5.75	11.26	–	–	–	–	–	57.4497
Defect rocksalt (GGA)	5.99	11.73	–	–	–	–	–	39.1519

Table 2

mBJ/EV-GGA band gap energy and selected optical properties compared with available experimental data. Refraction index n and second harmonic susceptibility $\chi_{123}^{(2)}$ are calculated at $\lambda=1064$ nm.

Crystal	E_g	$n(\lambda=1064)$	$\chi_{123}^{(2)}(\lambda=1064)$ (pm/V)
β-$\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$			
exprt	1.96 ± 0.04 [43]	2.168 [43]	–
mBJ	1.50	2.309	37.9757
EV-GGA	1.42	2.364	37.1871
β-$\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$			
exprt	2.1 [5]	–	–
mBJ	1.9	2.356	21.8237
EV-GGA	1.65	2.403	23.0787

first-order susceptibility tensor $\chi^{(1)}$, namely dielectric function $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{(1)}$ (see, for example, our early work [48]). From the above mBJ-LDA calculations of band structure, we employ the permitted transitions, namely intra- and inter-band contributions to construct the shape of the dielectric susceptibility. The inter-band transitions can further be split into direct and indirect transitions. Here, we neglect the indirect inter-band transitions which involve scattering of phonon and are expressed to give only small contributions to $\varepsilon(\omega)$. To calculate the direct inter-band contributions to the imaginary parts of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$, one must sum up all possible transitions from the occupied to the unoccupied states taking into account the appropriate selection rules.

In the case of tetragonal β phases, the symmetry group has two independent components of the dielectric function, namely $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ and $\varepsilon^{\perp}(\omega)$. These frequency dielectric functions correspond to the electric field (\mathbf{E}) parallel and perpendicular to the crystallographic \mathbf{c} -axis. We can gain further insight on the dielectric function by examining closely Fig. 8 (a) and (b). It is far easier to notice that the anisotropy between absorptive parts $\varepsilon_2^{\parallel}(\omega)$ and $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ is very pronounced in the case of $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ than for $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$. The variation in frequency is expressed in terms of energy, ranging from 0 to 10 eV. According to Fig. 8(a) and (b), the spectrum presents three sharp peaks and some wide ones and its onset are red-shifted by about 7 eV; which defines the screened plasma frequency ω_p , corresponding to the zero

crossing of dispersive part of $\varepsilon(\omega)$. Note that we do not include spin-orbit coupling. The latter is expected to split the peaks into weaker sub-peaks. The fundamental gap produces a singularity in $\varepsilon_2(\omega)$ at the threshold energy (first critical point). This point is $T_v - T_c$ splitting, which gives the threshold for the direct optical transitions between the highest valence and the lowest conduction band. This is known as the fundamental absorption edge. The origin of this edge is attributed to the interband transitions from the occupied Iodine s states to the unoccupied Ag/Cu- p states.

We move now to extend our prediction to present calculated refractive index gathered in Fig. 8(c) and (d). The purpose of analyzing the spectrum of the refractive index is obvious: from this index we can predict whether the entitled compound can be a siege of phase matching processes. According to the literature [49], a non-centrosymmetric compound showing considerable anisotropy in the linear optical properties, which is useful for SHG and optical parametric oscillation (OPO), due to better fulfilling the phase matching conditions is determined by birefringence. Fig. 8(e) shows the birefringence dispersion for these compounds. It is clear that the birefringence is important only in the non-absorbing spectral range, which is below the energy gap. The birefringence is the difference between the extraordinary and ordinary refraction indices. It can be calculated from the linear response functions from which the anisotropy of the index of refraction is determined. In fact, we find that these crystals possess a positive birefringence at zero energy equal to about 0.1 at $\lambda_f = 1064$ nm.

The $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds are yellow at room temperature (β -phase) and become orange above 70 °C in (α -phase) [43]. Optical properties of $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ have been subject to experimental measures in Ref. [8], but unfortunately no quantitative data are reported. Table 2 gives some optical properties results (calculated and measured) of the β phase of the investigated compounds. A glance to Table 2 shows clearly that the predicted and measured data are in agreement (see also Fig. 9). β phase of the compounds examined in this study has a rather wide energy band gap, situated in the visible range ($\lambda=380$ –750 nm or $E_g=1.65$ –3.26 eV). The absorption coefficient (see Fig. 9(b)) reveals the radiation absorbing mechanism of the medium. It is found that for the entitled compounds in β structures, a large

absorption spectrum is observed in the visible light region (above 400 nm). It is clear that these compounds (β phase) seem to have very close absorption patterns. The major contribution is in the range of 400–550 nm, which means that their optoelectronic application can be rather classified in the visible domain (laser or photovoltaic applications). Consequently, further attention on the basic experimental and application of these materials should be directed in this sense. These materials are non-transparent in the visible region and absorptive in the ultraviolet region. Parallel $R_{\parallel}(\omega)$ and perpendicular $R_{\perp}(\omega)$ components of frequency dependent reflectivity versus wavelength for the β -Ag₂Hg□I₄ and β -Cu₂Hg□I₄ compounds are shown in Fig. 9(c). Peaks in the figures show that for each structure there is a maximum value of reflectivity. The maximum lies in the frequency range 250–500 (nm) and arises from the inter band transition. These compounds have reflectivity in the visible and ultraviolet (UV) region of light and can be used as Bragg's reflectors.

The second harmonic response involves 2ω resonance in addition to the usual 1ω resonance. Both 1ω and 2ω resonances can be additionally separated into interband $\chi_{inter}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$, intraband $\chi_{intra}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ contributions and the modulation on interband terms by intraband terms $\chi_{mod}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ [50–52] given by

$$\chi_{inter}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{nml} \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{\vec{r}_{nm}^i \{\vec{r}_{ml}^j \vec{r}_{nl}^k\}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})} \times \left\{ \frac{2f_{nm}}{(\omega_{mn} - 2\omega)} + \frac{f_{ml}}{(\omega_{ml} - \omega)} + \frac{f_{lm}}{(\omega_{ln} - \omega)} \right\}. \quad (5)$$

$$\chi_{intra}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \sum_{nml} \omega_{nm} \vec{r}_{nm}^i \{\vec{r}_{ml}^j \vec{r}_{nl}^k\} \times \left\{ \frac{f_{nl}}{\omega_{ln}^2(\omega_{ln} - \omega)} - \frac{f_{lm}}{\omega_{ml}^2(\omega_{ml} - \omega)} \right\} - 8i \sum_{nm} \frac{f_{nm} \vec{r}_{nm}^i \{\Delta_{mn}^j \vec{r}_{nm}^k\}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)} + 2 \sum_{nml} \frac{f_{nm} \vec{r}_{nm}^i \{\vec{r}_{ml}^j \vec{r}_{ln}^k\}(\omega_{ml} - \omega_{ln})}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)}. \quad (6)$$

$$\chi_{mod}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \sum_{nml} \frac{f_{nm}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \times \{ \omega_{nl} \vec{r}_{lm}^i \{\vec{r}_{mn}^j \vec{r}_{nl}^k\} - \omega_{lm} \vec{r}_{nl}^i \{\vec{r}_{lm}^j \vec{r}_{mn}^k\} \} - i \sum_{nm} \frac{f_{nm} \vec{r}_{nm}^i \{\vec{r}_{mn}^j \Delta_{mn}^k\}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)}. \quad (7)$$

for all $n \neq m \neq l$. Here, n denotes the valence states, m the conduction states and l denotes all states ($l \neq m, n$). There are two transitions which take place one of them vcc' , involving one valence band (v) and two conduction bands (c and c'), which is dominant and the second transition $vv'c$, involving two valence bands (v and v') and one conduction band (c), this transition is weak, so we take only the vcc' transition. The symbols are defined as $\Delta_{nm}^i(\vec{k}) = \vartheta_{nn}^i(\vec{k}) - \vartheta_{mm}^i(\vec{k})$ with ϑ_{nm}^i being the i component of the electron velocity given as

$$\vartheta_{nm}^i(\vec{k}) = i\omega_{nm}(\vec{k})r_{nm}^i(\vec{k}) \quad \text{and}$$

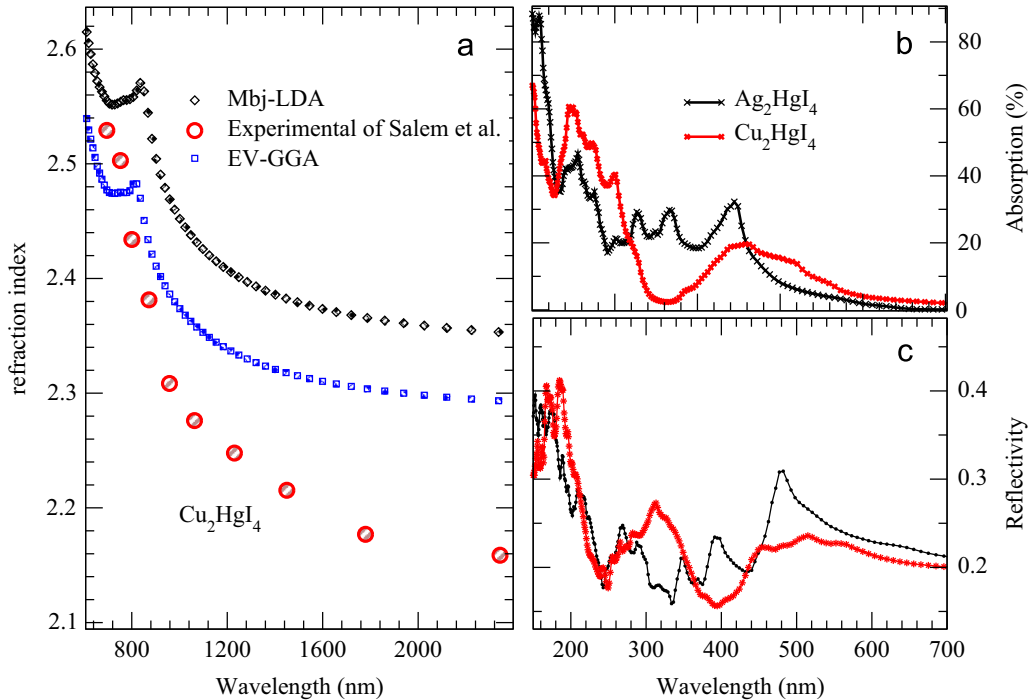


Fig. 9. Calculated of (a) refractive index of β -Cu₂Hg□I₄ compound compared with the experience of Ref. [43] (b) and (c) are receptively absorption and reflectivity as a function of wavelength (nm) of β -Cu₂Hg□I₄ and β -Ag₂Hg□I₄ compounds.

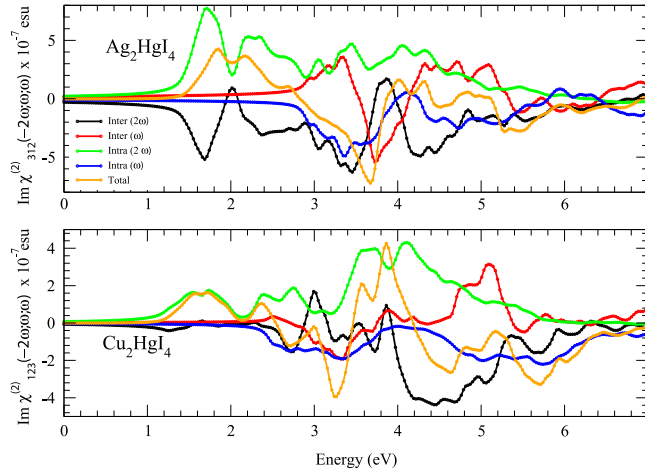


Fig. 10. Calculated total and imaginary part of $\chi_{312}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ and $\chi_{123}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ spectrum along with the intra $(2\omega)/(\omega)$ - and inter $(2\omega)/(\omega)$ -band contributions for semiconducting phase of the predicted compounds. All $(\text{Im})\chi^{(2)}$ are multiplied by 10^{-7} , in ESU units.

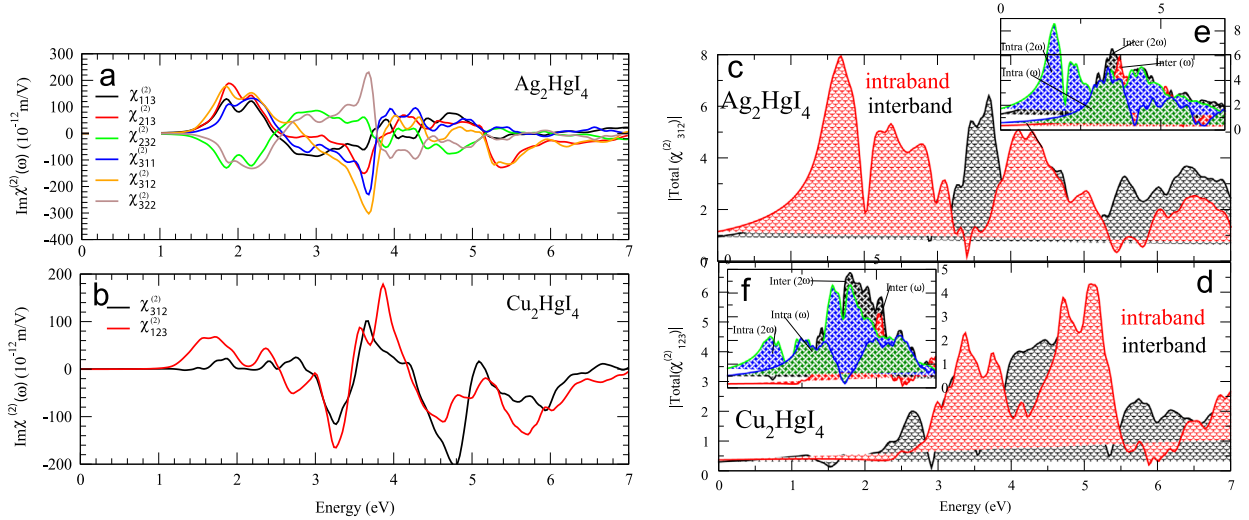


Fig. 11. SHG spectra of the total imaginary of $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ (a) for the β - Ag_2HgI_4 and (b) β - Cu_2HgI_4 compounds. (c) and (d) plots represent total absolute values of $|\chi_{ijk}^{(2)}|$. (e) and (f) are the absolute values of intra $(2\omega)/(\omega)$ - and inter $(2\omega)/(\omega)$ -band resonances for both compounds.

$$\{r_{nm}^i(\vec{k})r_{ml}^j(\vec{k})\} = \frac{1}{2}(r_{nm}^i(\vec{k})r_{ml}^j(\vec{k}) + r_{nm}^j(\vec{k})r_{ml}^i(\vec{k})).$$

The position matrix elements between states n and m , $r_{nm}^i(\vec{k})$ are calculated from the momentum matrix element P_{nm}^i using the relation [53]:

$$r_{nm}^i(\vec{k}) = P_{nm}^i(\vec{k})/i\omega_{nm}(\vec{k}). \quad (8)$$

With the energy difference between the states n and m given by $\hbar\omega_{nm} = \hbar(\omega_n - \omega_m)$, $f_{nm} = f_n - f_m$ is the difference of the Fermi distribution functions. Subscripts or superscripts i, j and k are cartesian indices. The real and imaginary parts of the products of matrix elements that control the strength of a given resonance in $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ can be positive or negative [54], see Fig. 10.

Both Cu_2HgI_4 stannite and Ag_2HgI_4 defect chalcopyrite compounds are structurally derived from a parent structure with 8 symmetric operations. However, their point groups are different. The non-zero coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ for the Cu_2HgI_4 compound with symmetry class (D_{2d}) are $\chi_{123}^{(2)}$ and $\chi_{312}^{(2)}$ (with the following contraction convention: $i \rightarrow 1, j \rightarrow 2$ and $k \rightarrow 3$, i, j , and k represent the Cartesian indices). For the Ag_2HgI_4 compound with symmetry class (S_4), the independent non-zero components of the SHG under Kleinman assumption are $\chi_{113}^{(2)}, \chi_{213}^{(2)}, \chi_{232}^{(2)}, \chi_{312}^{(2)}, \chi_{311}^{(2)}$ and $\chi_{322}^{(2)}$. We established from Fig. 11(a) and (b) that $\chi_{123}^{(2)}$ and $\chi_{312}^{(2)}$ are respectively the dominant components for the Cu_2HgI_4 and Ag_2HgI_4 compounds.

In Fig. 11(c) and (d), we report the calculated absolute value of $\chi_{312}^{(2)}$ and $\chi_{123}^{(2)}$ for Ag_2HgI_4 and Cu_2HgI_4 ,

respectively. Assignment of the peak is done by comparison with the imaginary part of the independent particle dielectric constant ϵ_2 (Fig. 8(a) and (b)) and interband and intraband contributions gathered in Fig. 11(e) and (f). The SHG presents peaks in energy values of 1.5 and 3.5 eV for the defect chalcopyrite compound, and in energy values of 3.5 and 5 eV for the stannite one. A broad structure between 2.5 and 5.5 eV for both compounds are corresponding respectively to two-photon (2ω) and one-photon (ω) resonances with $\pi \rightarrow \pi^*$ (inter-band) transitions. These peaks between 1 and 3 eV as well as energy around value of 4 eV originate from two-photon (2ω) resonance contributions with $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transitions (inter-band). The last structure is mainly associated with the tail in $\epsilon_2(\omega)$, $\chi_{312}^{(2)}$ and $\chi_{123}^{(2)}$ for $\lambda_f = 1064$ nm are routinely computed and found equal to 37.9757 and 21.8237 (pm/V) for $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$, respectively. Unfortunately, no measurements are available for the second harmonic susceptibility for the investigated compounds. Thus, some of predicted results are given for the first time and might be a subject of debate for experimental investigation.

4. Conclusion

Besides the specific characterization of the bonding properties of each of the compounds studied here, there are several interesting features emerging from the overall analysis of the predicted results in this work. One of the most important is the response to an application of pressure. In this paper, we have, successfully, used the Electron localization function analysis to predict the chemical bonding across a phase transition. In addition to the temperature-dependent order–disorder transition reported in the literature at increased pressure, the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ crystals undergo an order–disorder transformation to a more compact defect rock salt structure; giving rise to a behavior which is experimentally seen in similar compounds, like $(\text{CdGa}_2\text{Se}_4, \text{HgGa}_2\text{Se}_4, \text{ and HgGa}_2\text{S}_4)$. This disordered transition induces a decrease of the band gap energy. When moving from β to defect rock salt phase, the compounds show a trend towards non-shared interactions and a softening of the curvatures of the electron density in the bonding regions. Valence electrons become more labile or metallic. In this process, charge transfer decreases and spin localization (ELF) increases reaching the value of $\eta = 0.5$. The location of the attractors is often different from those found in covalent crystals. The reducible valence localization domains form an infinite network over the whole crystal. The channels built in this way can be considered as the region of the space within which the electronic conduction takes place.

Another interesting point addressed in this work was the study of the electro-optic properties. In fact, the calculation using DFT full potential linearized augmented plane wave method within LDA, GGA, EVGGA and mBJ has proved that the semiconducting phase of the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds possess some interesting features. In fact, the density of states are governed by strong hybridizations between Ag/Cu-*p* and I-*d* states. The calculation of band structure has revealed that both β structures are direct band gap. Our theoretical results of the band gap agree reasonably

with the available experimental data. From the band structure prediction we have aimed to present linear and non-linear optical response on the compounds. A rather important part of our arguments has been devoted to clarify the role of interband and intraband contributions in the calculated linear and nonlinear susceptibilities. According to our results, the anisotropy is strong between calculated parallel and perpendicular refractive index. As side finding, the analysis of the optical quantities performed in this work confirms the importance of the second harmonic generation capabilities in the β phase of the $\text{Ag}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Hg}\square\text{I}_4$ compounds. Much work remains to be done on both theoretical and computational fronts. It would be highly desirable to conduct dynamical stabilities under pressure (phonon dispersion or elastic constant calculation) based on the results presented in this work. However, due to the low symmetry and the number of atoms (14 nonequivalent atoms) this task could be numerically very expensive

Acknowledgments

This work is supported by the Algerian Research Program (Cnepu). For A.H. Reshak the result was developed within the CENTEM project, reg. no. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, co-funded by the ERDF as part of the Ministry of Education, Youth and Sports OP RDI program. Computational resources were provided by MetaCentrum (LM2010005) and CERIT-SC (CZ.1.05/3.2.00/08.0144) infrastructures.

References

- [1] J. Bai, J.M. Raulot, Y.D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 014908.
- [2] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, *Sov. Phys. Semicond.* 19 (1985) 121.
- [3] S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (Suppl. 3) (1993) 5.
- [4] K.P. Monroe, *Ind. Eng. Chm.* 11 (1918) 1116.
- [5] S. Hull, *Rep. Prog. Phys.* 67 (2004) 1233–1314.
- [6] J.I. Mcomber, D.F. Shriver, M.A. Ratner, J.R. Ferraro, P. Labonville Walling, *J. Phys. Chem. Solids* 43 (1982) 903–909.
- [7] J.S. Kasper, K.W. Browall, *J. Solid. State. Chem.* 13 (1975) 49–56.
- [8] H.G. LeDuc, L.B. Coleman, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 15.
- [9] R. Vilaplana, M. Robledillo, O. Gomis, J.A. Sans, F.J. Manjón, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 073510.
- [10] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, D. Santamaría-Pérez, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 013518.
- [11] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, D. Santamaría-Pérez, D. Errandonea, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 073510.
- [12] O. Gomis, D. Santamaría-Pérez, R. Vilaplana, R. Luna, J.A. Sans, F.J. Manjón, D. Errandonea, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, *J. Alloy Compd.* 583 (2014) 70–78.
- [13] P.G. Schunemann, T.M. Pollak, *J. Cryst. Growth* 174 (1997) 278.
- [14] K.J. Range, W. Becker, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 1009.
- [15] I.I. Burlakov, Y. Raptis, V.V. Ursaki, E. Anastassakis, *Solid State Commun.* 101 (1997) 377.
- [16] V.V. Ursaki, I.I. Burkalov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, A. Aneda, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 257.
- [17] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, B.K. Godwal, A. Eifler, I. Orgzall, S. Tkachev, H.D. Hochheimer, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1660.
- [18] S. Meenakshi, V. Vijayakumar, A. Eifler, H.D. Hochheimer, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 832.
- [19] T.F. Fässler, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 80–86.
- [20] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1809–1832.

- [21] B. Silvi, C. Gatti, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 947–953.
- [22] J. Contreras-García, A. Martín Pendás, B. Silvi, J.M. Recio, *J. Theor. Chem. Comp.* 113 (2009) 1068.
- [23] M. Flórez, M. Marqués, J. Contreras-García, J.M. Recio, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 104101.
- [24] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [25] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683.
- [26] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165332.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, 2001 wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna. ISBN 3-9501031-1-2.
- [28] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev.* 23 (1981) 5048.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [30] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401–226404.
- [31] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 195134–195143.
- [32] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279–7283.
- [33] D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 195217–195226.
- [34] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1007–1018.
- [35] A. MacKinnon, in: O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, (Eds.), *Tables of Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Landolt-Börnstein New Series, Group III)*, vol. 17, (Berlin: Springer) p. 124, 1985.
- [36] K. Sato, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 6 (2003) 335–338.
- [37] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232–2248.
- [38] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [39] A.D. Becke, E.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101–221104.
- [40] K. Held, O.K. Andersen, M. Feldbacher, A. Yamasaki, Y.-F. Yang, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 064202.
- [41] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139 (1965) A796.
- [42] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [43] A.M. Salem, Y.A. El-Gendy, G.B. Sakr, W.Z. Soliman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 025311.
- [44] J. Contreras-García, A. Martín Pendás, B. Silvi, J.M. Recio, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 2204–2207.
- [45] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [46] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, V. Luaña, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721–14723.
- [47] B. Silvi, C. Gatti, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 947–953.
- [48] N. Seddiki, T. Ouahran, B. Lasri, T. Benouaz, A.H. Reshak, B. Bouhafs, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1454–1465.
- [49] I. Merad-Boudia, A.H. Reshak, T. Ouahrani, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 083505.
- [50] J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 10751.
- [51] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9705–9715.
- [52] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165332.
- [53] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Arxiv: cond-mat/0402523*.
- [54] M.I. Ziane, Z. Bensaad, T. Ouahrani, B. Labdelli, H.B. Nacer, H. Abid, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1138–1147.