



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 l'état solide

Par :

M^{lle} TAHRI Khadra

Sur le thème

**Etude et analyse de la densité électronique et de sa
fonction de localisation dans une transition de phase
d'un composé cristallin sous l'effet d'une pression
hydrostatique : étude du premier principe**

Soutenue publiquement le 16/12/2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr HAMOUNI Mohammed	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr OUAHRANI Tarik	Professeur	ESSA Tlemcen	Directeur de thèse
Melle ILES Nadia	MCA	ESGEE Oran	Examinatrice
Mr MEBROUKI Mohamed	MCA	ESSA Tlemcen	Examineur
Mr MERAD E. Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Physique théorique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Mr **Tarik OUAHRANI** Professeur à l'école supérieure en 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 remercie aussi **Mr. HAMOUNI Mohammed** Professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à Melle **ILES Nadia** Maître de conférences classe A à l'école supérieure en génie électrique et énergétique d'Oran, Mr **MEBROUKI Mohamed** Maître de conférences classe A à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen et à Mr **MERAD Abdelkrim. E** Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Dédicace

*A ma famille et toutes les
personnes qui me sont chères*

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 01 : La théorie des transitions de phase	5
1.1. Types de transitions de phases	6
1.1.1. Cinétique des transitions de phase solide-solide.....	7
- Modèles de nucléation et de croissance.....	7
1.1.2. Approche structurale	9
1.1.3. Quelques aspects thermodynamiques des transitions de phase.....	11
1.2. Classification des transitions de phases solide-solide	12
1.3. Description martensitique des chemins de transitions	14
1.4. Modélisation et stratégies numériques	15
1.4.1. Algorithme des chemins de transitions à symétries maximales pour des transitions de phases reconstructives	17
1.4.2. Conditions de symétrie sur les chemins de transitions.....	19
a) Indices du sous-groupe commun entre deux sous-groupes d'espace.....	19
b) Sous-groupes communs des deux groupes d'espace.....	20
c) Règle correspondante à la position de Wyckoff	21
d) Les chemins de transitions de symétrie maximale.....	22
e) Conditions structurelles sur les chemins de transitions.....	24
- Déformation du réseau.....	25
- Tracés atomiques.....	26
1.5. Transition de phase reconstructive B3-B1 (Exemple)	27
1.5.1. Cas du binaire 3C-SiC	27
Références.....	32
Chapitre 02 : Etude topologique de la densité électronique	34
2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	34
2.1.1 Bases de la théorie fonctionnelle de la densité	35
2.1.2. Principes des calculs DFT.....	36
2.1.2.1. Energie fonctionnelle de la fonction d'onde et de sa densité.....	36
2.1.2.2. Méthode de Kohn-Sham.....	37
2.1.3. Fonctionnelles utilisées.....	38
A. Approximation de la densité locale (LDA)	38

B. Fonctionnelles dépendantes du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$	39
-Fonctions ajustées sur les énergies d'échange des gaz rares.....	39
-Développement en fonctions rationnelles des puissances.....	40
-Expression de l'énergie de corrélation proposée par Lee, Yang et Parr (LYP)...	40
C. Fonctionnelles hybrides.....	40
2.2. Les concepts d'analyse topologique.....	41
2.2.1. Analyse topologique de la fonction des atomes dans une molécule (AIM).....	42
2.2.1.1. Fondements de la théorie des atomes dans une molécule (AIM).....	42
a) Densité de charge ou densité électronique.....	43
b) Gradient de la densité et bassin atomique.....	44
c) Points critiques.....	46
2.2.2 Analyse topologique de la fonction de localisation électronique (ELF).....	49
2.2.2.1. Analyse topologique des fonctions de localisation.....	49
a. Attracteurs de la fonction (ELF)	50
b. Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.....	51
Références.....	54
Chapitre 03 : Résultats et discussions.....	56
3.1.Détails de calculs.....	56
3.2.Résultats	57
3.2.1. Propriétés structurales et électroniques des composés des semi-conducteurs (Ge, GaAs, ZnSe, CuBr).....	57
a) Représentation des structures.....	57
b) Structures des composés iso-électroniques (Ge, GaAs, ZnSe et CuBr)	59
c) Variation de l'énergie en fonction de volume.....	62
- Cas du Ge.....	63
- Cas du GaAs.....	63
- Cas du ZnSe.....	64
- Cas du CuBr.....	64
d) Structures de bandes des composés (Ge, GaAs, ZnSe et CuBr)	67
3.3. Transition de phase B3-B1.....	71
3.3. 1. Cas du composé iso-électroniques	71
3.3. 1. Cas du composé Chalcopyrite ZnSiP ₂	74
- Etude des propriétés électroniques.....	79
3.4. Calcul du chemin de transition via l'approche martensitique.....	82

3.4.1. Cas des composés iso-électroniques (CuBr, ZnSe, GaAs et Ge).....	82
a. Aspect Energétique.....	87
3.4.2. Cas du composé Chalcopyrite ZnSiP ₂	87
a. Format BCS de la structure chalcopyrite à la pression de transition.....	88
b. Format BCS de la structure NaCl ordonnée Fm-3m ₂ à la pression de transition.....	88
3.4.2.1. Analyse topologique de la transition I-42d → Fm-3m ₂	92
3.4.2.2. Analyse microscopique du chemin de transition.....	94
A. Approche par la théorie QTAIM.....	94
B. Approche par la fonction ELF.....	96
Références.....	102
Conclusion générale et perspectives.....	105

Table des figures

Chapitre 01 : La théorie des transitions de phases

- Figure (1.1)** : Différentes approches des classifications de transitions de phase.....6
- Figure (1.2)** : Cycle d'hystérésis du diagramme G-P (gauche) et le diagramme V- P (droit).....11
- Figure (1.3)** : Menu du serveur cristallographique de bilbao (**TRANPATH**).....16
- Figure (1.4)** : Relations de symétrie pour la transformation de *wurtzite* à *NaCl* par via des sous-groupes intermédiaires $Cmc2_1$ et $Pna2_1$. Les deux sous-groupes $Cmc2_1$ et $Pna2_1$ de $Fm\bar{3}m$ qui ne sont pas des sous-groupes de $Cmc2_1$ correspondent aux chemins de transition de symétrie maximale.....24

Chapitre 02 : Etude topologique de la densité électronique

- Figure (2.1)** : Explication de la construction de chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu [26].....44
- Figure (2.2)** : Le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge [26].....45
- Figure (2.3)** : Le champ de gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ du méthanal a droit et la molécule d'éthylène à gauche [26].....45
- Figure (2.4)** : Schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques [21].....46
- Figure (2.5)** : (a) deux chemins du gradient terminant à un point critique, (b) les chemins de toutes les directions terminent en point constituant une surface, avec le point critique au centre [26].....47
- Figure (2.6)** : Le point critique de liaison BCP est un minimum concernant une des trois valeurs propres [26].....49
- Figure (2.7)** : Domaines de localisation de la molécule de *CO*, $\eta = 0.8$52

Chapitre 03 : Résultats et discussions

- Figure (3.1)** : Structure cubique du zinc-blende ZnS (B3).....58
- Figure (3.2)** : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).....59
- Figure (3.3)** : Représentations des structures cristallographiques du Ge dans ces phases B3 et B1.....59
- Figure (3.4)** : Représentations des structures cristallographiques du GaAs dans ces phases B3 et

B1.....	60
Figure (3.5) : Représentations des structures cristallographiques du ZnSe dans ces phases B3 et B1.....	60
Figure (3.6) : Représentations des structures cristallographiques du CuBr dans ces phases B3 et B1.....	61
Figure (3.7) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Ge dans ces phases B3 et B1.....	65
Figure (3.8) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans ces phases B3 et B1.....	66
Figure (3.9) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnSe dans ces phases B3 et B1.....	66
Figure (3.10) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CuBr dans ces phases B3 et B1.....	67
Figure (3.11) : Les structures de bandes du composé Ge dans ces phase B3 et B1.....	69
Figure (3.12) : La structure de bandes du composé GaAs dans ces phase B3 et B1.....	69
Figure (3.13) : La structure de bandes du composé ZnSe dans ces phase B3 et B1.....	70
Figure (3.14) : La structure de bandes du composé CuBr dans ces phase B3 et B1.....	70
Figure (3.15) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé Ge dans les deux phases zinc blende et NaCl	72
Figure (3.16) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé GaAs dans les deux phases zinc blende et NaCl.....	72
Figure (3.17) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé ZnSe dans les deux phases zinc blende et NaCl.....	73
Figure (3.18) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé CuBr dans les deux phases zinc blende et NaCl.....	73
Figure (3.19) : Cellule unitaire du ZnSiP ₂ dans sa structure chalcopyrite (Groupe d'espace I-42d). (Les boules en couleur donnent le Zn, en orange, le Si en vert, et le P en jaune).....	74
Figure (3.20) : Représentation du spectre de dispersions de phonons et densité sa à pression nulle du composé ZnSeP ₂ dans sa phase chalcopyrite.....	76
Figure (3.21) : Structures cristallines du composé ZnSiP ₂ dans ces phases désordonnée, à gauche Fm-3m₁ , et ordonnée (Fm3m₂) à droite.....	77
Figure (3.22) : Différence d'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les transitions de phase impliquant des polymorphes du ZnSiP ₂ . Les structures cristallographiques avec leurs polyèdres respectifs sont aussi représentées.....	78

Figure (3.23) : Structure de bandes calculée dans l'approche MBJ-GGA du composé ZnSiP ₂ dans sa phase chalcopyrite.....	80
Figure (3.24) : Structure de bandes calculée dans l'approche MBJ-GGA du composé ZnSiP ₂ dans sa phase NaCl.....	81
Figure (3.25) : Profile énergie--position atomique du composé CuBr.....	85
Figure (3.26) : Profile énergie--position atomique du composé ZnSe.....	85
Figure (3.27) : Profile énergie--position atomique du composé GaAs.....	86
Figure (3.28) : Profile énergie--position atomique du composé monoatomique Ge.....	86
Figure (3.29) : Schématisation des changements structurelles le long de la transition B3→B1.....	87
Figure (3.30) : Profil de énergie-enthalpie du mécanisme I-42d → Fm-3m₂	92
Figure (3.31) : Schématisation des changements sur les polyèdres ZnP ₄ et SiP ₄ le long du chemin de transition décrit par le sous-groupe Cc.....	92
Figure (3.32) : Evolution des distances des liaisons (a) Zn-P et (b) Si-P le long des images intermédiaires du trajet Cc. (c) Représentation des changements polyédriques le long de la transformation Cc.....	93
Figure (3.33) : à gauche, l'analyse topologique de la densité électronique ρ du composé ZnSiP ₂ , le plan choisit est le (110), à droite sa représentation tridimensionnelle, la représentation 3D montre bien des bassins atomiques en 3 couleurs celle du Zn en bleu, du Si en rouge et de P en jaune, les boues en vert sont les point BCP.....	94
Figure (3.34) : Supérieurs pour ZnSiP ₂ , (a) Domaines de localisation ELF, η= 0.86 pour I-42d et (b) isosurface η= 0.76 pour Fm-3m ₂ . En bas on donne la représentent des emplacements 3D des attracteurs ELF (maxima) pour les structures (c) I-42d et (d) Fm-3m ₂	98
Figure (3.35) : Isosurfaces des domaines de localisation ELF le long de trois images dans le chemin de transition Cc de la figure (1.30), (a) donne l'image 1, (b) l'image 11 et (c) l'image 22, tous les isosurfaces sont donnés à η = 0.84.....	99
Figure (3.36) : Profils (ELF) à une dimension des liaisons ioniques P-Zn-P et P-Si-P à la pression de transition. Nous donnons dans cette figures les domaines reflétant les images 1 correspondant à l'état initial (I-42d), 6, 11 à état TS et 21 correspondant à (Fm-3m ₂).....	101

Table des tableaux

Chapitre 01 : La théorie des transitions de phase

Tableau (1.1): Trajectoires de transition de symétrie maximale pour la transformation de zinc blende (B3) en NaCl (B1), pour un indice-k maximum égal à 3. Les sous-groupes communs maximaux, leurs indices correspondants et les matrices de transformation sont spécifiés dans le tableau. Les matrices de transformation ont été optimisées, lorsque la symétrie est autorisée, en utilisant les données structurales de *SiC*. Le groupe rhomboédrique R3m (chemin numéro 1) est décrit dans la base hexagonale, tandis que l'axe unique pour l'espace monoclinique le groupe P21 (numéro de chemin 6) est le long de b. Un chemin supplémentaire (chemin numéro 7) avec k-index = 4 est également inclus.....28

Tableau (1.2) : Coordonnées atomiques, tracés atomiques, la déformation de réseau S et la distance maximale Δ_{max} des chemins de transition de symétrie maximale pour la transformation de zinc blende (B3) à NaCl (B1) en *SiC*, pour un indice maximal $k = 3$, déformation maximale du réseau $S_{tol} = 0,2$ et déplacement maximal $\Delta_{tol} = 2A^\circ$29

Chapitre 02 : Etude topologique de la densité électronique

Tableau (2.1) : Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.....51

Tableau (2.2) : Signification chimique des bassins de la fonction ELF.....51

Tableau (2.3) : Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins52

Chapitre 03 : Résultats et discussions

Tableau (3.1) : La configuration électronique des éléments étudiés.....61

Tableau (3.2) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés Ge pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....63

Tableau (3.3) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés GaAs pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....63

Tableau (3.4) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés ZnSe pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....64

Tableau (3.5) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés CuBr pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....	64
Tableau (3.6) : Gaps énergétiques en eV du Ge, GaAs, ZnSe, CuBr dans la structure zinc blende.....	68
Tableau (3.7): Pression de transition entre les deux phases, B3 et B1, pour les composés Ge, GaAs, ZnSe et CuBr.....	71
Tableau (3.8) : Optimisation des paramètres tel que, le module compressibilité et les constantes élastique des trois phases du ZnSiP ₂	77
Tableau (3.9): Energie de bande interdite (gap) calculée pour le composé chalcopyrite comparée avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.....	81
Tableau (3.10): Choix de la coordination de G et des splits des positions de Wyckoff des deux structures initiale et finale, cas du binaire GaAs.....	82
Tableau (3.11) : Paramètres de réseau déformés des deux structures après transformations $G_1 \rightarrow H_1$ et $G_2 \rightarrow H_2$	83
Tableau (3.12) : Cellule unitaire des structures intermédiaires S_1 et S_2	83
Tableau (3.13) : Les déplacements atomiques et les positions de Wyckoff occupées	91
Tableau (3.14) : Analyse des liaisons du système : les rayons ioniques (r_1 et r_2) sont donnés en bohr ³ , les angles R1-b-R2, (a°), les densités de liaison $\rho(r)$, Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ en (e/bohr ³).....	95
Tableau (3.15) : Volume (Bohr ³), population (électrons), maxima ELF η et multiplicité (M) de l'attracteur ELF pour les structures I-42d et Fm-3m ₂	100

Introduction générale

Grace à l'évolution des méthodes théoriques [1], à l'amélioration des algorithmes de calcul et du développement de la puissance informatique, il est maintenant possible de mener des simulations permettant une bonne description des phases solides, de leurs structures électroniques et de leurs propriétés élastiques au moyen de méthodes *ab-initio*. Les atouts de ces méthodes sont à priori : leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter n'importe quel élément et d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience. En plusieurs cas, on peut même parfois remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. L'un des phénomènes les plus étudiés est celui de la transition de phase. Ce dernier, occupe une place importante en physique de la matière condensée, et cela pour diverses raisons : sa fréquence et sa diversité, son caractère spectaculaire et l'intérêt des problèmes conceptuels qui s'y rattachent.

Les transitions qui nous intéressent ici sont celles qui se produisent sous l'application de contraintes hydrostatiques ou non hydrostatiques. Ce choix est justifié par le fait que ces transitions revêtent une grande importance dans le traitement des matériaux. Elles sont généralement associées à une modification de la microstructure. La plupart des transformations liées à cette catégorie de transitions ne se produisent pas instantanément, car certains obstacles empêchent le déroulement de la réaction, et celle-ci progresse alors en fonction du temps et de la pression. La plupart des transformations entraînent la formation d'au moins une nouvelle phase dont la composition ou la structure cristalline diffère de celle de la phase parente. Ainsi, certains réarrangements atomiques par diffusion deviennent nécessaires. Cette diffusion s'effectue en fonction du temps et est généralement non stationnaire (Le flux de diffusion et le gradient de concentration varient en fonction du temps en un point précis d'un solide). Un deuxième obstacle à la transformation d'une nouvelle phase est l'augmentation d'énergie associée aux interfaces apparaissant entre les phases initiale et résultante. A l'échelle micro structurale, une transformation de phase s'accompagne d'abord d'une germination, c'est-à-dire

de la formation dans la nouvelle phase de particules très petites (souvent sous-microscopiques) appelées germes qui sont susceptibles de croître [2]. La formation de ces germes est favorisée par la présence de sites d'imperfection et notamment de joints de grains. La transformation de phases passe ensuite par une croissance de la taille des germes, lors de laquelle une partie de la phase initiale disparaît. La transformation s'achève lorsque la croissance de ces nouvelles particules de phase peut se poursuivre jusqu'à ce que soit atteinte la fraction d'équilibre [2].

Sous l'effet d'une pression, de nouvelles modifications polymorphiques apparaissent. Elles peuvent déplacer 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).

L'analyse des coordinations atomiques dans un solide covalent est simple. Il suffit de compter le nombre de liens entourant un noyau donné. Cependant, la coordination comptée peut parfois devenir une tâche difficile, surtout quand on a affaire des motifs ioniques à faible symétrie. Dans ces cas, il devient alors intéressant d'analyser la localisation spatiale des électrons qui reflètent de manière indirecte et subtile la coordination du solide et même permettre de comprendre les relations entre phases parents [3]. En ce qui concerne la modification du réseau de liaison chimique, l'application des formalismes quantitatifs et rigoureusement basés sur l'analyse topologique de domaines scalaires ; fournit un degré de succès dans l'état solide semblable à celui qu'ils ont eu dans le domaine moléculaire (voir Ref. [4]). A cet égard, la fonction de localisation électronique (ELF) [5], peut fournir la base pour une riche caractérisation de la chimie de nos composés qui mérite d'être exploitée en détail. Dans l'analyse chimique des transitions de phases, nous sommes amenés à étudier de façon approfondie les attracteurs ELF [5]. Ces attracteurs peuvent nous donner des informations importantes sur les liaisons [5] et les couches de noyaux externe dites en anglais 'outer core'. Ces derniers nous fournissent des informations sur la ductilité ou la rigidité de nos liaisons, car celles-ci sont habituellement disposées selon les directions des atomes les plus proches voisins et reflètent la polarisation entre eux. Cette analyse peut enrichir notre étude du mécanisme martensitique le long de nos transformations [5]. Ici, le mécanisme le plus favorable est celui avec un profil énergétique de Gibbs le plus faible. Ce dernier, proprement adapté à notre étude

de la transition, donnera une information globale sur la barrière énergétique correspondante à telle ou telle transformation chimique [6].

Dans ce contexte, nous entamons, dans cette thèse, une étude approfondie sur deux transitions reconstructives : engendrées, pour la première par des composés iso électroniques simples et par un composé ternaire de type chalcopyrite, pour la deuxième. Nous suivons des approches statiques qui expliquent le mécanisme de la transformation structurelle que subissent nos composés. La coexistence et la transformation de phase sont ainsi simulées au moyen d'une transformation martensitique basée essentiellement sur une approche du groupe de symétrie. Ce mécanisme est aussi étudié d'une façon microscopique par une analyse de la fonction de localisation électronique (ELF).

Ce manuscrit comporte trois chapitres. Le premier présentera de manière générale la théorie utilisée pour l'étude des transitions de phase engendrées par l'application d'une pression hydrostatique. Il donnera aussi la démarche qui cerne les contours théoriques de notre travail.

Ensuite, pour familiariser le lecteur aux notions fondamentales de l'approche topologique de la densité électronique, que ce soit par la méthode atome dans une molécule (QTAIM) [7] ou par la fonction de localisation électronique (ELF) [5], un deuxième chapitre donne les points fondamentaux de ces deux approches. Dans ce dernier, l'accent est porté plutôt sur l'étude de la liaison atomique d'un point de vue microscopique.

Du point de vue pratique, nous présentons dans un dernier chapitre, l'ensemble de nos résultats. Nous avons enrichi ce chapitre par une étude *ab-initio* des composés étudiés. Ensuite, nous présentons le mécanisme et son analyse topologique. Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes notamment sur le rôle des liaisons non percées par les deux approches utilisées.

Références

- [1] P. Ehrenfest, *Proc. Kon. Amsterdam Acad.* **75b** (1933) 153.
- [2] D. Lazarus, N. Nachtrieb, *in: Solids under high pressure*, Mir, Moscow (1966).
- [3] L Gracia, J Contreras-Garcia, A Beltran, JM Recio, *High Press Res* **29** (2009) 93–96.
- [4] M. Gatti. *Z. Kristallogr.* **220** (2005) 399.
- [5] R. F.W. Bader, *Atoms inMolecules: AQuantumTheory*, Oxford University Press (1990).
- [6] J. M. Recio, J. M. Menéndez, A. Otero-de-la-Roza, *An Introduction to High-Pressure Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton, Florida (2015).
- [7] A. D.Becke, K. E. E dgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.

Chapitre 01

La théorie des transitions de phase

Le polymorphisme est la possibilité qu'ont certaines molécules à exister sous au moins deux structures cristallines distinctes, qui résulte d'une application de pression, il est connu comme le phénomène le plus étudié en science. L'existence de différentes structures cristallines pour le même composé chimique et la possibilité de garder certains d'entre elle en tant que phases métastables aux conditions ambiantes s'est révélée d'un grand intérêt dans les domaines scientifiques et technologiques [1]. Nous pouvons penser à beaucoup d'exemples sollicitant ce comportement. Le graphite et les formes allotropiques de carbone de diamant sont probablement les exemples les plus communs et les plus représentatifs de ce phénomène [1]. La clé pour comprendre la métastabilité des transformations de phase à pression-induite se situe dans la cinétique de ce processus.

A cause de la réorganisation atomique impliquée dans la transformation de phase, il est primordial d'analyser les changements associés à l'énergie, la structure et les liaisons d'un point de vue microscopique. Ce sujet est ardu à traiter, principalement en raison de la complexité décrivant l'évolution de cette transition dans le temps. Pour ce qui concerne le mécanisme de ces transformations, la plupart de ce que nous savons viennent des modèles phénoménologiques, des formalismes théoriques et des simulations informatiques. Ce sujet a fait l'objet d'une attention particulière d'un certain nombre de laboratoires de recherche [1] pendant les années 1990 et la première décennie de ce siècle, et est devenu très populaire de nos jours. Ici, nous présenterons quelques fondamentaux et concepts de la cinétique des transitions de phase solide - solide induites par la pression.

En effet, sous l'application d'une pression, un système cristallin réduit progressivement son volume de telle sorte qu'il peut subir une transformation vers un autre polymorphe plus

dense et différent avec une structure plus compacte. La réorganisation atomique associée à cette transition peut impliquer une formation et/ou une rupture de liaisons atomiques, et peut être décrite au moyen d'un mécanisme suivant une procédure similaire à celle utilisée pour décrire des réactions chimiques [1].

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes approches et classifications de transitions de phase ainsi que la conception martensitique de la transformation dans laquelle la symétrie de translation est maintenue le long du trajet de transition. Enfin, nous présenterons un exemple sur la transformation des composés binaires le long d'une transition structurelle engendrée par une pression hydrostatique.

1.1. Types de transitions de phase

Les premières tentatives de classification des transitions de phase à l'état solide étaient basées sur un suivi du rythme auquel la transition a été réalisée. Plusieurs approches ont été utilisées pour décrire les transformations de phase en fonction de différents aspects de la transition : que ce soit d'un point de vue cinétique, thermodynamique ou structurelle (figure (1.1) [2]).

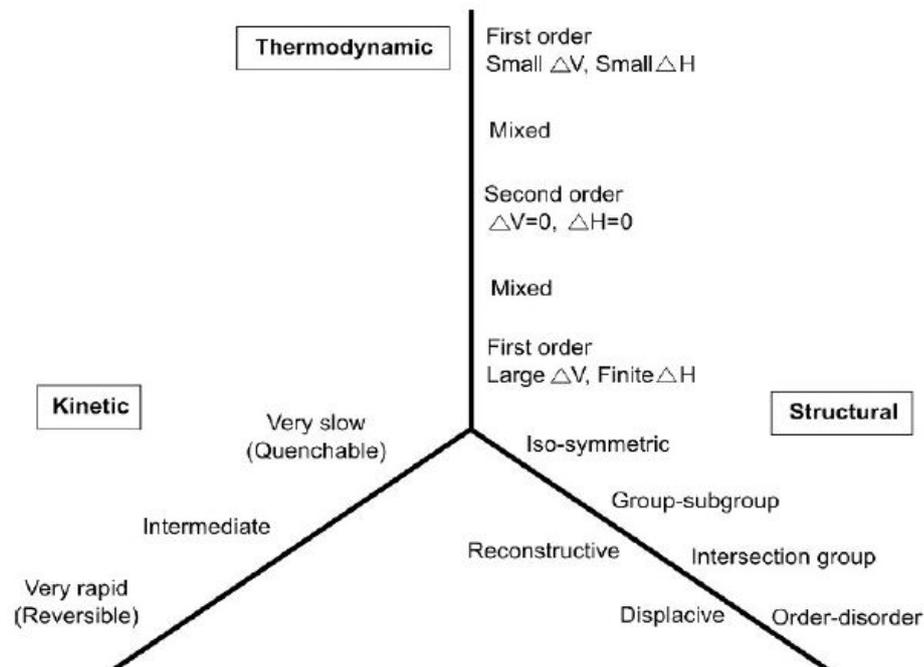


Figure (1.1) : Différentes approches de classification des transitions de phase

1.1.1. Cinétique des transitions de phases solide-solide

L'approche cinétique considère le taux de transition et l'énergie d'activation entre les polymorphes d'un composé donné. Les transitions de phase sont divisées en deux catégories principales : lente et rapide. Dans la première catégorie, la barrière d'activation énergétique est très élevée avec une transition très lente et une grande hystérésis plutôt extensible. Cependant, si l'énergie d'activation diminue sous la réduction de l'hystérésis on dit que la transition appartient à la deuxième catégorie.

Les différents comportements possibles sont :

- Enantiotropes, si la transition est réversible.
- Mono-tropique, si la transition se poursuit dans une seule direction et est irréversible.

Hormis les progrès récents dans le domaine des expériences à haute pression, la limite de la trempabilité est devenue très flexible ; aucune propriété des deux phases n'est traitée. Dans cette considération, l'approche cinétique semble être limitée [3].

- Modèles de nucléation et de croissance

Deux aspects de base peuvent être distingués dans l'étude cinétique d'une transition de phase solide-solide. Le premier sujet de notre étude, concerne des changements dans l'ordre atomique au cours de la transformation ou le changement implique souvent la formation et la rupture de liaisons, avec un calcul des barrières énergétiques. La description des mouvements atomiques le long de cette transformation est appelée : le mécanisme ou le chemin de transition (*path way transition*). Le deuxième aspect se réfère quant à lui, à l'évolution temporelle de cette réorganisation atomique. Dans cette méthode, l'intérêt est focalisé sur l'étude du mécanisme de l'évolution de la transition de phase dans le temps.

Les modèles classiques des transitions de phase solides-solides ont été développés dans les années 40 par Johnson, Mehl, Avrami, et d'autres [4], et ont été employés dans d'autres branches de chimie et de physique telles que l'électrochimie. Ces concepts considèrent qu'une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ se produit en deux étapes. En premier lieu on a le domaine de la phase β émerge dans la matrice de la phase initiale α . Celle-ci est dite étape de nucléation avec un taux caractéristique défini par I. Alors que dans la deuxième étape, les domaines β se développent à la dépense de la matrice α avec un tau u. La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ ce produit aux interfaces

entre les domaines α et β . La fraction nommée $x(t)$ de la phase α qui se transforme en β augmente avec le temps à un taux impliquant à la fois les taux I et u . En supposant que u est indépendant du temps (la croissance n'est pas contrôlée par la diffusion à longue distance), la loi cinétique de base est écrite comme suit :

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t v I d\tau\right) \quad (1.1)$$

Où: $v = gu^3(t - \tau)^3$

v : étant le volume du domaine β qui augmente à un taux linéaire constant avant que d'autres domaines ou surfaces libres interagissent avec lui ;

g : est un facteur de forme ;

t : est le temps total de la transformation ;

τ : est le temps depuis le début de la transformation à laquelle le domaine β est nucléé.

Par exemple, si I est indépendant du temps alors :

$$x(t) = 1 - \exp(-gu^3It^4/4) \quad (1.2)$$

D'autres approximations conduisent aux expressions suivantes de I et u :

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G^+}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

$$u = B \exp\left(-\frac{\Delta G^+}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{\Delta G + V\epsilon}{k_B T}\right)\right) \quad (1.4)$$

où

T : La température,

k_B : La constante de Boltzmann

ΔG^* : La barrière d'énergie pour la nucléation, dans le cas d'un noyau sphérique, la barrière énergétique a comme expression :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\sigma - \sigma_h)^3}{3(V^{-1}\Delta G + \epsilon)^2} \quad (1.5)$$

ΔG^+ : La barrière énergétique pour la diffusion à courte distance des particules à travers l'interphase.

ΔG : Le changement d'énergie de Gibbs pendant la transformation.

σ : L'énergie libre extérieure par unité de surface du noyau.

ϵ : La déformation énergétique par unité de volume associée au taux de relaxation lente de la contrainte interne produite par la différence de volume entre les deux phases au voisinage des parois du domaine.

Dans ce processus, la nucléation hétérogène est caractérisée par la présence d'une énergie de surface, σ_h , associée à l'existence des défauts et/ou d'impuretés dans la structure. Cependant, il doit être souligné que certains termes d'énergie comme ΔG et ΔG^+ (et d'autres paramètres tel que ϵ et σ) peuvent être liés et/ou estimés avec des modèles mécanistes, fournissant ainsi des indications sur la façon dont la cinétique du processus est influencée par ces propriétés.

Les étapes de nucléation et de croissance sont simultanément présentes dans de nombreuses transitions où les expériences et les calculs soulignent le rôle clé que jouent les défauts et les impuretés dans le taux de transformation.

1.1.2. Approche structurelle

L'approche structurelle compare les structures des phases polymorphes avant et après la transformation. Selon Buerger [5], il y a deux types de transformation de phase dans les états solides : displacive et reconstructive. Si une transition n'implique pas la rupture des liaisons primaires afin de changer les structures cristallines, la transition est appelée displacive. Ici, les structures cristallines sont souvent liées en termes de relation de symétrie groupe sous-groupe et l'énergie d'activation nécessaire dans cette transition est plutôt faible. En revanche, si les liaisons sont rompues et les atomes sont réarrangés, alors la transition est appelée reconstructive. Les énergies d'activation correspondantes à cette transition sont assez élevées. Les transitions displacives sont topotactiques, c'est-à-dire que les axes cristallographiques limitant les deux structures montrent des relations d'orientation bien définies. Les chemins de migration atomique sont souvent déterminés par de telles relations. En fait, plus les liaisons se brisent pendant la transformation, plus le degré de topo-taxie diminue. Ici, les chemins de migration atomique montrent un écart croissant par rapport à toute modélisation basée sur les relations d'orientation de la cellule. Thermodynamiquement, les transitions de phase reconstructives montrent des discontinuités dans la dérivée d'énergie libre de premier ordre (entropie et volume), résultant du changement dans l'environnement atomique pendant la transition. Alors que les transitions displacives peuvent être du second ordre. Parfois, les transitions displacives peuvent être du premier ordre si une relation étroite existe entre les symétries des structures impliquées. En effet, le caractère de premier ordre apparaît durant la transition, parce que des états intermédiaires sont plus énergétiques que les structures des phases polymorphes.

Les transformations martensitiques et connexes [6], présentent quant à eux, de grandes distorsions structurelles et des changements de coordination [7], malgré leur caractère sans diffusion et continu. Par conséquent, dans la littérature, elles sont classées comme displacives, ou comme reconstructives [8]. En général, la distinction entre les types de transformation est non ambiguë, en plus, elle est liée par la phénoménologie ou plutôt par la compréhension descriptive de l'atome durant la transition. Les exceptions exposées par les limitations des approches décrites ci-dessus peuvent être évitées en considérant la chaleur latente. Dans ce cas, les transitions peuvent être divisées en deux grandes catégories similaires aux classes d'Ehrenfest [9-10]. Si une transition implique une variation de la chaleur latente [11], alors elle est du premier ordre. Ici, le système absorbe ou libère une quantité d'énergie importante au cours du processus de transition sans variation de la température du système.

Du fait que l'énergie ne peut pas être transférée instantanément entre le système et son environnement, les transitions de premier ordre sont associées à des régimes de coexistence de phases dans lesquels certaines parties du système sont achevées dans la transition et d'autres non. Un tel scénario de transformation est connu pour impliquer un processus de nucléation et de croissance [3]. De nombreuses transitions de phase importantes appartiennent à cette catégorie, y compris les transitions de phase induites par la pression à l'état solide. Si aucune chaleur latente n'est associée à la transition et que la transformation peut être décrite à l'aide d'un modèle continu, la transition de phase est dite du second ordre.

Les fluctuations de phase se produisent comme des événements aléatoires dus au vibration thermique des atomes. Cela peut être influencé par une variation de température ou de pression. Cependant, une fluctuation individuelle peut être associée à une réduction de l'énergie libre, mais elle ne peut survivre et croître qu'en cas de réduction. Le coût associé à la création d'une nouvelle phase dans une autre et l'énergie de l'interface, sont une pénalité qui diminue au fur et à mesure que le rapport de la surface de la particule au volume diminue.

Dans un système métastable, cela conduit à la taille critique de la fluctuation au-delà de laquelle la croissance est favorisée. Si la nucléation ne se produit pas ; une impureté n'est pas initiée par un élément étranger au système, elle est appelée homogène. Théoriquement, la nucléation homogène est décrite par la théorie de la nucléation classique (CNT) [12].

1.1.3. Quelques aspects thermodynamiques des transitions de phase

Il est bien connu que l'énergie de Gibbs libre (G) contrôle l'équilibre et la stabilité d'un système dans sa phase d'équilibre. Donc, sa métastabilité conduit à une diminution du volume lorsque la pression augmente à température constante. De ce fait, puisque le volume est la dérivée première de G par rapport à la pression à température constante la condition $(\partial V/\partial p)_T < 0$ conduit à :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T < 0 \quad (1.6)$$

Cela signifie que, les courbes ($G - P$) expérimentalement calculées ou informatiquement simulées, doivent montrer des comportements non-linéaires croissants et monotones. Pour cela, imaginons deux phases données, on a la phase stable α à basses pressions et une autre phase nommée β avec une énergie libre G plus élevée. Alors, si G augmente lentement dans β en fonction de la pression, cela n'est pas le cas de la phase α . En fait, un point de croisement entre les deux courbes apparaît. Ce point définit la pression thermodynamique de transition p_{tr} (figure (1.2)). La première dérivée de G par rapport à p et p_{tr} est différent pour les phases α et β et un changement du volume associé à la transition se produit. Le changement dans l'entropie est la signature des transitions de phase du premier ordre.

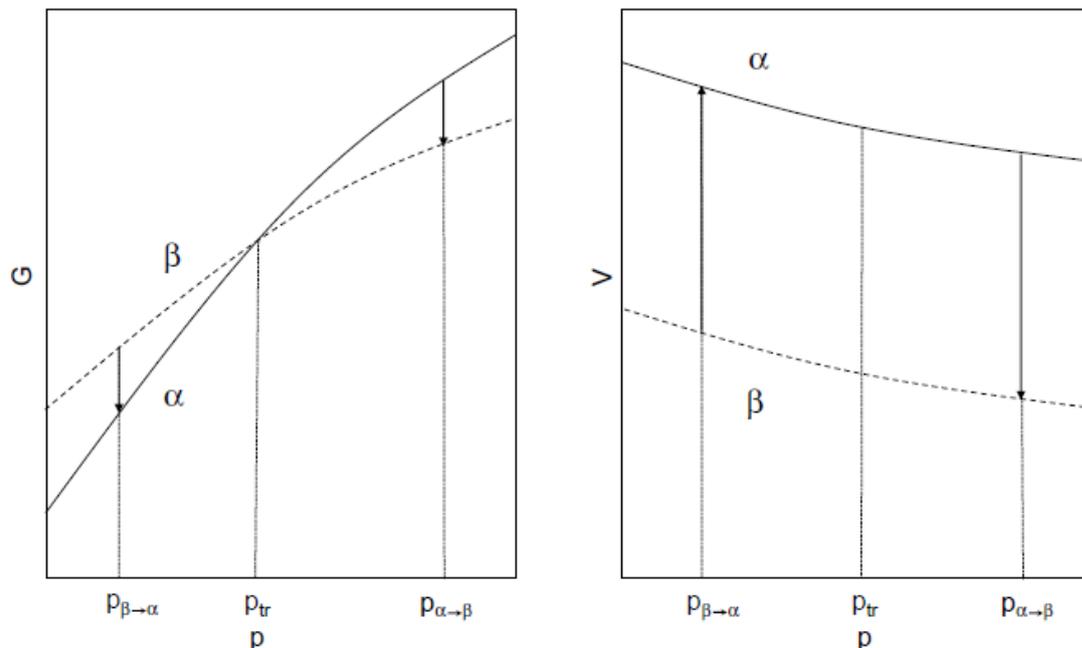


Figure (1.2) : Cycle d'hystérésis du diagramme G - P (gauche) et le diagramme V - P (droit)

Fréquemment, on observe la pression induite par la transition de phase dans le laboratoire ou dans la nature mais avec une pression différente de la pression thermodynamique de transition. En utilisant le même exemple, si nous regardons le processus de changement de la pression sur la phase α , sa transformation à la phase β sera expérimentalement observée à une pression supérieure à p_{tr} . Si on commence à haute pression avec la phase β pour aller vers une pression décroissante, nous trouverons la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à une valeur inférieure que p_{tr} . Le processus d'accroissement et de diminution de la pression peut être vu comme un cycle d'hystérésis dans $(G - p)$ ou dans le diagramme pression-volume $(V - p)$ cela est représenté sur la figure (1.2). Ce décalage entre les pressions de transition observées et thermodynamiques est dû au taux de conversion fini entre les phases, ce qui n'est pas assez élevé pour éviter l'apparition de phases métastables.

En fait, une phase métastable (α) peut être définie comme une structure polymorphe qui a une énergie de Gibbs plus élevée que d'autres polymorphes (β) du même composé à une température et une pression données, mais avec un taux de transformation faible de $\alpha \rightarrow \beta$; où α peut être détectée pendant une période observable significative. La métastabilité joue un rôle extrêmement important en science des matériaux. Cette implication montre que la cinétique de transformations de phase induites par la pression mérite une étude détaillée.

1.2. Classification des transitions de phase solide-solide

Évidemment, il n'existe pas une manière claire pour décider à quel groupe de classification de Buerger appartient une transition particulière. Parmi ces raisons, le problème du caractère insaisissable du concept de la liaison chimique, là où les transitions martensitiques peuvent impliquer de grands déplacements atomiques avec des changements dans les nombre de coordination. Cela se produit très fréquemment lors d'une transition (reconstructive) sans diffusion. Une classification moins ambiguë peut être proposée sur des critères à base de symétrie. Dans cette classification, il y a :

- Des transitions avec des relations groupe sous-groupe entre les phases initiales et finales.
- Des transitions sans aucune relation de groupes sous-groupes.
- Des transitions impliquant des étapes intermédiaires des deux premiers types.

Les caractéristiques suivantes sont inhérentes aux transitions de type (i) : changements structurels dans lesquels les distances interatomiques sont légèrement modifiées, la structure des atomes d'haute symétrie qui se déplacent de leurs positions spéciales, briser la symétrie

locale ; la phase de basse symétrie s'approchant progressivement de la situation où de nouveaux éléments de symétrie apparaissent ; et manque de métastabilité et d'hystérésis de phase.

Ces transitions peuvent être modélisées en utilisant le formalisme phénoménologique de Landau [13]. Les différences entre les structures de haute et basse symétries peuvent être décrites en utilisant un paramètre d'ordre (η) , ($\eta = 0$ pour la structure de haut symétrie et $\eta = 1$ pour une structure de basse symétrie) qui se transforme comme une représentation irréductible non totalement symétrique du groupe de haut symétrie et appartient à la représentation de symétrie irréductible du groupe de basse symétrie.

En bonne approximation, ce paramètre η présente une dépendance linéaire des déformations cellulaires et des déplacements atomiques. Le changement du potentiel thermodynamique pertinent (G , par exemple) entre les phases initiales et finales peut être exprimé avec quelques termes comme une somme de pouvoirs du paramètre η . D'un point de vue thermodynamique, ces transitions sont de second ordre ou même de premier ordre. L'ordre de la transition dépend des coefficients de l'expansion du potentiel thermodynamique (ce sont des fonctions de pression et de température). En particulier, la présence de termes cubiques conduit à des états intermédiaires d'énergies plus élevées entre les structures initiales et finales aux conditions d'équilibre et donc aux transitions de premier ordre. Généralement, les transitions de phase displacives sont de ce type. Les transitions sans relation de groupe sous-groupe entre les phases initiales et finales (le type (ii)) impliquent une grande réorganisation atomique ainsi qu'une formation ou rupture de liaisons. Les procédés de diffusion et des mouvements coopératifs des atomes peuvent avoir lieu simultanément. Dans le cas des transitions sans diffusion de longue gamme, il est possible d'établir un chemin de transition basé sur une structure intermédiaire avec un groupe spatial étant un sous-groupe commun des phases initiales et finales. Alors, il est possible de définir une coordonnée de transformation pour suivre la transition en utilisant la structure intermédiaire.

Dans ces cas, il est possible de modéliser la transition en utilisant une modification de l'approche de Landau: le paramètre d'ordre correspondant est défini comme une fonction périodique non linéaire des déplacements atomiques particuliers et des contraintes impliquées dans la transformation [13]. Les transitions reconstructives sont de ce type.

1.3. Description martensitique des chemins de transitions

Si l'énergie d'activation diminue sous les réductions de l'hystérésis, la transition appartient à la deuxième catégorie. A cet égard, des comportements différents sont possibles :

- énantiotropes, si la transition est réversible.
- monotropes, si la transition se déroule dans une seule direction et est irréversible. Cependant, après de récentes avancées dans le domaine des expériences à haute pression, la limite de la trempabilité est devenue très flexible. De plus, aucune propriété des deux phases n'est traitée. À cet égard, l'approche cinétique semble être limitée.

La description cinétique des transitions de phase induites par la pression est une tâche formidable en raison de la complexité inhérente des étapes de la nucléation et de croissance et de la dépendance temporelle dans la réorganisation atomique au cours du processus.

Les simulations informatiques traitent le problème au moyen de deux stratégies. La première est l'approximation statique ou martensitique tandis que la seconde tient en compte l'évolution du temps. Toutes les deux peuvent être reliées aux deux types d'aspects fondamentaux de l'étude cinétique présentée ci-dessus. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur la description martensitique qui ne couvre que la vision mécaniste de la transformation de référence presque exclusive à la description du chemin de transition. Ceci est utile pour la simulation de l'étape de nucléation de la transformation. Les chemins de transition proposés au moyen de l'approximation martensitique sont également très utiles dans les simulations dynamiques de ces transformations, et peuvent quelques propriétés énergiques être calculées à partir de l'approche statique et être liées plus tard aux modèles cinétiques.

L'approximation martensitique ou statique comporte un concept qui organise le mouvement atomique le long de la transformation. Ici on peut voir les atomes comme une armée bien organisée et disciplinée, où subsistent des distorsions locales ou des contraintes macroscopiques, ne perdent jamais l'ordre global. On suppose que les domaines n'apparaissent pas dans la transformation, mais le cristal dans son ensemble se transforme d'une phase à une autre. Cependant, le long du processus, les atomes se déplacent simultanément d'une manière arrangée tout en conservant la symétrie de translation. De cette façon, nous pouvons choisir une cellule d'unité pour décrire le chemin de transition. Ainsi, la première étape nous oblige à trouver un sous-groupe d'espace commun des structures initiales et finales. Cette description martensitique suit le formalisme de la théorie de Landau généralisée et nous permet de choisir une coordonnée de transformation, et de définir le chemin de transition comme dans le cas des

réactions chimiques. Sous cette approximation, il est possible de visualiser les déformations cellulaires et les déplacements atomiques le long de la transition. Les calculs de la mécanique quantique peuvent être effectués pour simuler l'approche martensitique du chemin de transition et pour fournir des données précieuses décrivant certaines des propriétés énergétiques apparaissant dans les modèles classiques discutés ci-dessus, par exemple, ΔG^+ et ΔG . La dernière est non nulle si la pression est différente de p_{tr} et sa valeur négative conduit à une augmentation du taux de transformation. Pour cette raison, ΔG est connu comme la force d'entraînement de la transformation.

1.4. Modélisation et stratégies numériques

La détermination des mécanismes de transition possibles comportent les étapes suivantes :

- une sélection préliminaire basée sur des critères de symétrie ;
- l'application de critères structurels ;
- simulation des profils énergétiques pour les chemins de transition choisis ;
- l'analyse structurale et chimique de la liaison le long des chemins de transition ;

On vient de voir que les critères de symétrie aident à définir une hiérarchie des chemins de transition en utilisant un groupe d'espace (un sous-groupe commun) et la taille de la cellule unitaire (nombre d'unités de formule) reliant les structures initiales et finales. La méthode nécessite le même nombre d'atomes dans la cellule unitaire du sous-groupe commun pour les deux structures ainsi qu'une correspondance entre les positions de Wyckoff des atomes des deux structures dans la cellule unitaire de référence. La représentation des phases initiales et finales dans la base du sous-groupe commun permet leur comparaison directe, avec la possibilité de visualiser tous les changements dans les paramètres du réseau et les coordonnées atomiques associées à la transformation.

Les critères structurels, surtout la contrainte de cellules d'unité (S) et les déplacements atomiques ($\delta(i - j)$) supposés dans la transformation, conduisent à une deuxième classification hiérarchique des trajectoires compatibles par symétrie. Les faibles valeurs de S et $\delta(i - j)$ suggèrent un chemin de transition a priori compétitive.

Il convient de rappeler que S est une fonction croissante des valeurs propres du tenseur de déformation, et que le tenseur de déformation est lié à un changement du tenseur métrique

$G - G_0$, c'est-à-dire dans la géométrie de la cellule unitaire correspondante à une déformation homogène de la structure cristalline qui fixe les coordonnées atomiques fractionnaire [14]. Si ces coordonnées changent, alors une déformation interne apparaît. La déformation totale de la structure cristalline contient les deux contributions.

Éventuellement, les changements dans les distances interatomiques qui sont seulement dues à la déformation interne peuvent être utilisés pour établir des correspondances atome-atome entre les deux structures. Ainsi, il est logique de choisir la correspondance atomique qui fournit les distances les plus courtes entre les atomes du même type dans les deux structures : un atome i dans la structure du début et l'atome j dans la structure finale. Les distances des déplacements atomiques $\delta(i - j)$ sont calculées en prenant comme référence les paramètres du réseau de la structure initiale. L'utilitaire **TRANPATH** du site Bilbao Crystallographic Server [14] est un outil pratique pour effectuer ces calculs.

Transition Paths

TranPath derives systematically transitions paths between structures whose symmetry groups are not group-subgroup related. The transformation between the two structure types involves an intermediate "hypothetical" configuration described by a common subgroup of the symmetry groups of the two end phases. Additional symmetry constraints follow from the compatibility conditions of the occupied atomic positions at both ends of the path.

The program only accepts, as input data, structures described in a **standard/default setting** of the space group. If the original structure is described with respect to an **ITA setting**, the program **SETSTRU** can be used to transform it to the standard setting. In the case of more arbitrary non-conventional settings, the tool **TRANSSTRU** can be of some help, if the **transformation** to the standard setting is known.

If you are using this program in the preparation of a paper, please cite it in the following form:

C. Capillas, J.M Perez-Mato and M.I Aroyo 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* 19 275203

If you are interested in other publications related to Bilbao Crystallographic Server, click [here](#).

Z1 [Formula units per conv. cell]

Z2 [Formula units per conv. cell]

Structure 1

```

216
3.974 3.974 3.974 90 90 90
2
Si 1 4a 0 0 0
C 1 4c 0.25 0.25 0.25

```

Structure 2

```

225
3.684 3.684 3.684 90 90 90
2
Si 1 4a 0 0 0
C 1 4b 0.5 0.5 0.5

```

Maximum k-index [Maximum cell multiplication in the subgroup]

Maximum strain [Maximum strain allowed]

Maximum Δ [Maximum distance allowed]

Figure (1.3) : Menu du serveur cristallographique de bilbao (**TRANPATH**)

Une conclusion rigoureuse sur le mécanisme martensitique le plus favorable nécessite la comparaison des profils énergétiques de Gibbs calculés pour différents chemin de transition et, en particulier, le calcul des barrières énergétiques correspondantes. L'évaluation de ce profil énergétique suit la procédure du calcul du chemin de transition.

1.4.1. Algorithme des chemins de transitions à symétries maximales pour des transitions de phase reconstructives

La prédiction et la caractérisation des mécanismes atomiques qui régissent les transitions de phase de premier ordre sans relation de groupe sous-groupe entre leurs phases par des méthodes basées sur des calculs DFT est devenue d'un grand intérêt. Les sujets typiques de ces études sont les transitions de phase reconstructives (TPR), qui constituent le type le plus répandu à des transitions de phase structurelles dans la nature. Ces transitions de phase peuvent conduire aux réorganisations énormes des positions atomiques avec un changement, dans les nombres de coordination des atomes. Un autre exemple de transitions sans relation de groupe sous-groupe entre leurs phases, mais n'impliquant pas de grandes réorganisations atomiques, est donné par les transformations entre phases ferroélectriques avec différentes orientations de la polarisation qui sont entraînées soit par la température, soit par le champ magnétique [15].

En général les transitions de phase reconstructives dans les cristaux sont des transitions de phase de premier ordre et sont régies par des processus de nucléation. Cependant, elles ne sont pas en contradiction avec le fait que sur une base locale, ces transformations peuvent impliquer des déplacements sans diffusion de coopération des atomes, qui se traduisent par des configurations locales intermédiaires transitoires donnant un caractère cristallin approximative.

La simulation de la dynamique moléculaire a, en effet, mis en évidence ces configurations intermédiaires transitoires sur les interfaces séparant les deux phases [10]. Pour faire abstraction de cette propriété, on peut considérer ces configurations transitoires comme un état cristallin homogène qui relie sous une forme continue les deux phases de gamme à plus forte symétries. Nous pouvons parler alors d'un chemin de transition. Ce chemin peut être défini comme l'ensemble des déplacements atomiques et déformations de réseau faisant passer le système d'une manière continue d'une phase à l'autre. Dans le cas le plus simple, on suppose qu'un ensemble minimal de symétrie se brise ou se gagne lors de la transformation, de sorte que l'état intermédiaire aura la même symétrie tout au long de la transformation, et est donnée par un sous-groupe commun des groupes spatiaux des deux phases d'extrémité.

Cet état intermédiaire définit une trajectoire possible ou le chemin de transition est de configuration continue entre les deux phases d'extrémité. Un chemin de transition spécifie les déplacements atomiques et les déformations de réseau qui sont censés avoir lieu à un niveau local pendant la transformation. En général, pour les deux phases, le nombre possible de chemins de transition est infini, car le nombre de sous-groupes communs est infini. Pour se limiter aux mécanismes les plus probables, on peut limiter la multiplication cellulaire du sous-groupe intermédiaire. Pour une multiplication d'une cellule donnée, il est possible d'obtenir un

ensemble fini de sous-groupes communs. Une analyse de symétrie ne peut pas prédire énergétiquement le chemin de transition le plus favorable. Cela nécessiterait alors d'explorer le paysage énergétique et, en particulier, les barrières d'énergie qui séparent deux phases distinctes et stables ; établissant les chemins de transition les plus favorables dans la configuration de l'espace [16-17]. Cependant, une exploration complète de l'espace de configuration est impossible, et il est nécessaire de faire une sélection préalable des sous-espaces les plus favorables. Les critères de symétrie sont donc essentiels pour une sélection logique [18] et systématique de ces sous-espaces [19].

La connaissance des chemins de transition les plus favorables présente également un intérêt considérable pour certaines applications particulières. Par exemple, la compréhension des relations de symétrie entre les deux phases stables peuvent entraîner à des modèles phénoménologiques simples permettant de déterminer la topologie de son diagramme de phase [13]. En outre, le chemin de transition détermine le rapport d'orientation des deux phases et leur domaine de structures éventuelles. Enfin, dans certains cas, les différents états intermédiaires sont des candidats pour les nouvelles phases stables, notamment à haute pression, dans des systèmes identiques ou analogues [20].

L'une des premières tentatives de description des transitions de phase reconstructives, en termes de rupture de symétrie initiale, est donnée par Cahn [21] dans l'étude de la transformation $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$. Dmitriev et Toledano [13] ont développé un formalisme modifié de Landau basé sur la définition du paramètre d'ordre périodique avec des déplacements, qui a été appliqué avec succès à l'étude de transitions considérables.

La méthode pour déterminer les chemins de transition possibles utilisée par Sowa [22] combine des considérations de symétrie et des modèles géométriques basés sur la déformation de remplissage de sphères hétérogènes [22]. Stokes et Hatch ont appliqué une approche basée sur des critères de symétrie et de structure combinée à des calculs énergétiques à plusieurs cas, parmi lesquels, les transformations entre les types de structures CsCl et NaCl [23], ou de zincblende à NaCl [24].

Dans les sections suivantes, nous présentons une méthode pour déterminer systématiquement les chemins de transition possibles en termes de :

Leurs relations de symétrie, qui incluent l'analyse des relations de groupe sous-groupe et les séparations des positions Wyckoff occupées dans le sous-groupe commun. Les conditions structurelles liées aux valeurs tolérables pour les déformations du réseau et les déplacements

atomiques. Les chemins de transition sont atteints, en introduisant le concept de chemins de transition de symétrie maximale. La procédure est illustrée par un exemple de transitions de phase reconstructives cité ci-dessous par des transformations entre les types de structures zinc blende (B3) vers la structure NaCl (B1).

1.4.2. Conditions de symétrie sur les chemins de transition

Considérons deux structures cristallines S_1 et S_2 avec des symétries de groupes d'espace G_1 et G_2 , qui ne sont pas liées à un groupe ou sous-groupe. Les structures sont décrites par les paramètres de maille, les positions des atomes et le nombre d'unités de formule Z_1 et Z_2 par cellule d'unité conventionnelle. Une transformation entre les deux structures peut être décrite comme un processus en trois étapes : en commençant par une symétrie initiale limitée $G_1 \rightarrow H_1$, $H_1 \simeq H$, est un hypothétique sous-réseau du réseau initial est obtenu avec les mêmes paramètres de maille ou d'un multiple d'entre eux, et ayant perdu certaines opérations de symétrie de G_1 . Ensuite, le paramètre du sous-groupe H_1 est déformé par une transformation affine sans une modification supplémentaire de symétrie $H_1 \rightarrow H_2$, $H_1 \simeq H_2$, accompagné par des déplacements atomiques qui sont compatibles avec le sous-groupe de symétrie commun. Enfin, une symétrie $H_2 \rightarrow G_2$ a eu lieu, où une nouvelle opération de symétrie non appartenant à G_1 apparaissent. La factorisation en trois étapes de la variation de symétrie $G_1 \rightarrow G_2$ permet l'application des restrictions de symétrie à la paire groupe sous-groupes $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$, et les critères quantitatifs structurels pour le changement $H_1 \rightarrow H_2$. Notez que pour la description complète d'un chemin de transition, il faut non seulement la définition de la paire de sous-groupes (H_1, H_2), mais aussi l'identification des déplacements atomiques qui relient par paire les positions atomiques dans les deux phases.

a) Indices du sous-groupe commun entre deux sous-groupes d'espace

Les réductions de symétrie $H_1 < G_1$ et $H_2 < G_2$ sont caractérisées par les indices suivantes : $i_1 = |G_1|/|H|$, $i_2 = |G_2|/|H|$. Selon le théorème de Hermann [25] ces indices de H qui appartient à G_1 et G_2 peuvent être factorisés uniquement en parties :

$$i_q = i_q^t \cdot i_q^k \quad \text{Où : } i_q^t = \frac{|p_q|}{|p_H|} \quad (1.7)$$

avec : $q = 1,2$

P_q et P_H étant les groupes ponctuel (en anglais, point group) de l'espace de groupe G_q et H . Les indices i_q^t sont liés en réduction à la symétrie du groupe de points pendant la rupture de symétrie $G_q \rightarrow H_q$, ou i_q^k correspond à la multiplication de la cellule primitive d'unité dans le sous-groupe. Il est évident que le nombre d'unités de formule par cellule primitive d'unité pour les structures S_1 et S_2 doit être le même lorsqu'il est décrit dans leurs sous-groupes H_1 et H_2 . Ceci est forcé par la transformation continue supposée dans le groupe d'espace H reliant les deux structures. Cela signifie que :

$$Z_1 \cdot i_1^k / f_1 = Z_2 \cdot i_2^k / f_2 \quad (1.8)$$

Où : f_1 et f_2 , sont les facteurs de centrage¹. En tenant compte de l'équation (1.7), cela implique une relation entre les indices i_1 et i_2 des deux branches groupe sous-groupe $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$:

$$i_2 = i_1 \cdot \frac{Z_1}{Z_2} \cdot \frac{|p_2|}{|p_1|} \cdot \frac{f_2}{f_1} \quad (1.9)$$

b) Sous-groupes communs des deux groupes d'espace

Lorsque les types de sous-groupe communs et les indices correspondants sont obtenus, l'étape suivante dans l'analyse de la symétrie des chemins de transition possibles pour le changement $G_1 \rightarrow G_2$, consiste à calculer les sous-groupes de deux branches groupe sous-groupe, tel que les ensembles $\{H_{1,r}, r = 1, \dots, n\}$ avec l'indice i_1 dans G_1 , et $\{H_{2,s}, s = 1, \dots, m\}$ avec l'indice i_2 dans G_2 . L'ensemble des sous-groupes possible $H_{1,r}$ et $H_{2,s}$ sont distribués dans des classes des sous-groupes conjugués, par rapport à G_1 et G_2 , respectivement. Le sous-groupe $H_{q,k}$ avec $q = 1, 2$ est indiqué par une paire de matrice-colonne $(P, p)_{q,k}$ qui détermine la transformation entre les bases conventionnelles de G_q et $H_{q,k}$. Chacune des $n \cdot m$ paires de $(H_{1,r}, H_{2,s})$ et des matrices de transformation correspondantes, définissent une symétrie possible pour le chemin de transition entre G_1 et G_2 .

(i) Dans notre traitement nous indiquons $H_{q,k}$ par la matrice de transformation $(P, p)_{q,k}$, on devrait noter que le choix de $(P, p)_{q,k}$ n'est pas unique : son caractère arbitraire est déterminé par le normalisateur de H . En d'autres termes, deux matrices de transformation qui diffèrent par une matrice appartenant au normalisateur de H correspondent au même sous-groupe, c'est-à-

¹ Le facteur de centrage pour un réseau P- est égal à 1, pour I -, A -, B - ou C - les réseaux sont 2, pour un réseau R- est 3, et pour un réseau F- est égal à 4.

dire, le même sous-ensemble des éléments de G_q et définissent les chemins de transition qui ne se distinguent pas des critères purement symétriques.

(ii) Physiquement on note que les chemins sont distincts et résultent pour des sous-groupes qui appartiennent à des classes de conjugaison différentes par rapport à G_1 , et par rapport à G_2 . Différents classes de conjugaison de sous-groupes décrivent différentes structures de symétrie faibles, tandis que les sous-groupes appartenant à la même classe de conjugaison sont liés à différents états de domaine physiquement équivalents.

c) Règle correspondante à la position de Wyckoff

Pendant la rupture de symétrie $G \rightarrow H$, les atomes qui sont symétriquement équivalents sous G , c'est-à-dire qui appartiennent à la même orbite, peuvent devenir non-équivalents sous H (les divisions d'orbite) et/ou leur symétrie d'emplacement est réduite.

Ce comportement est le même pour toutes les orbites appartenant à la position Wyckoff, et est connu sous le nom de division de position de Wyckoff [26- 27]. Pour cela, considérons les deux structures observées expérimentalement S_1 et S_2 spécifiées par les coordonnées des orbites atomiques occupées. D'autres restrictions sur les chemins de transition possibles pour la transformation $G_1 \rightarrow G_2$ sont dues à la correspondance des schémas de division de position de Wyckoff pour les paires de groupe- sous-groupes $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$ comme souligné sur [28], il est nécessaire par la continuité² que les orbites occupées dans H_1 pour un type atome donné dans S_1 coïncident avec les orbites occupées dans H_2 du même type d'atome dans S_2 .

Pour appliquer cette condition de correspondance de position de Wyckoff, il est nécessaire de prendre en compte le fait que différentes positions de Wyckoff d'un groupe d'espace peuvent permuter sous les tracés isomorphes du groupe d'espace sur lui-même, c'est-à-dire sous le normalisateur du groupe. Cela pourrait conduire à une non-concordance fictive entre les régimes de découpage de position de Wyckoff en raison de l'arbitraire de la matrice de transformation. Afin de surmonter cette difficulté, l'exigence d'une coïncidence stricte des schémas de division de position de Wyckoff devrait être assouplie pour inclure la correspondance des schémas de division jusqu'aux positions de Wyckoff appartenant au même ensemble³ de Wyckoff.

² Aucun mécanisme d'ordre-désordre n'est pas envisagé.

³ Les ensembles de toutes les positions Wyckoff d'un groupe d'espace qui sont permutés sous le normalisateur du groupe forment les ensembles dits Wyckoff. Les tables des ensembles Wyckoff pour tous les groupes d'espace sont publiées dans [28]

d) Les chemins de transition de symétrie maximale

Les conditions de symétrie pour un chemin de transition peuvent être résumées comme suit : L'état intermédiaire dans un chemin de transition est caractérisé par une paire de sous-groupes isomorphes communs (H_1, H_2) tels que $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$ avec les indices i_1 et i_2 qui devraient être reliés par l'équation (1.9). Les positions de Wyckoff occupées dans H_1 et H_2 pour chaque type d'atome doivent être identiques ou équivalentes sous le normalisateur $N(H)$. Notons qu'une paire de sous-groupes (K_1, K_2) de (H_1, H_2) , tels que $K_1 < H_1 < G_1$ et $K_2 < H_2 < G_2$ remplit automatiquement ces conditions de symétrie si elles sont satisfaites par H_1 et H_2 . L'utilisation de critères de symétrie ne peut pas prédire le chemin de transition le plus favorable d'un point de vue énergétique.

Mais cela permet de classer les chemins possibles, et de les hiérarchiser. Ceux de plus grande symétrie seront en général les plus probables. L'énergie libre est toujours extrême (minimale ou maximale) par rapport à une rupture de symétrie. Tandis que les cartes d'énergie sont généralement lisses ; dans de nombreux cas les vallées de l'énergie correspondent à des configurations d'une plus grande symétrie, où le minimum est forcé par la symétrie. Pour cette raison, il est important d'introduire le concept de chemins de transition de symétrie maximale.

On dit qu'un chemin de transition (H_1, H_2) a une symétrie maximale s'il n'existe pas de paire de sous-groupes intermédiaires (Z_1, Z_2) , tels que $H_i < Z_i < G_i$ avec $i=1,2$, qui satisfait également les conditions de symétrie listées ci-dessus. Le concept des chemins de transition de symétrie maximale peut également être généralisé pour inclure en plus les déplacements atomiques spécifiques qui sont impliqués dans la description du chemin. Un chemin de transition serait de symétrie maximale si les déplacements atomiques impliqués dans le chemin ne peuvent pas avoir lieu dans une symétrie plus élevée que celle qui est considérée. En d'autres termes, un chemin (H_1, H_2) , serait toujours de symétrie maximale même dans le cas de l'existence d'une paire de sous-groupes intermédiaires (Z_1, Z_2) remplissant les conditions de symétrie, si les trajectoires atomiques ou la déformation du réseau impliqué dans le chemin à l'intérieur des symétries (H_1, H_2) , n'est pas compatible avec les symétries (Z_1, Z_2) . Pour un ensemble donné de déplacements atomiques reliant les deux phases finales, nous nous attendons à ce que les trajectoires les plus favorables soient celles dont la symétrie maximale est compatible avec leurs extrémités, et en ce sens les chemins de très faible symétrie peuvent être de symétrie maximale dans ce sens général.

Par exemple le cas du mécanisme de symétrie $P2_1/m$ pour la transformation entre les types de structure $NaCl$ (B_1) et $CsCl$ (B_2) proposé par Stokes et Hatch [19], ou le chemin de symétrie

P_2 proposé par Catti [29] pour la transformation des types de structures *NaCl* en anti-litharge dans *AgCl*. Cependant, la plupart des chemins de transition décrits ou proposés dans la littérature sont en fait de symétrie maximale au sens plus restrictif représenté par la première définition indiquée ci-dessus. Dans ce qui suit, nous ne considérerons et n'utiliserons que le terme des chemins de transition de symétrie maximale .

Les chemins de transition de symétrie maximale, spécifiés par les sous-groupes (H_1, H_2) , de plus haute symétrie, décrivent des familles de chemins possibles caractérisés par des sous-groupes (K_1, K_2) , avec $K_i < H_i < G_i$ et $i = 1, 2$. Ils permettent de classer les différentes possibilités de relier deux structures. Chaque chemin de transition physiquement possible doit être parmi les ensembles de chemins de transition de symétrie maximale ou dans l'une de leurs familles correspondantes. Il est important de noter que le type de groupe d'espace du sous-groupe commun et les indices dans G_1 et G_2 ne sont pas suffisants pour déterminer si la paire (H_1, H_2) définit un chemin de transition de symétrie maximale. Considérons par exemple les chemins de transition $Cmc2_1$ et $Pna2_1$ dans la transformation entre les types de structures wurtzite et *NaCl* (voir figure (1.4)).

Dans le cas du chemin $Cmc2_1$ il y a trois sous-groupes de type $Cmc2_1$ distribué dans une classe des sous-groupes conjugués dans la branche hexagonale, et 6 sous-groupes de type $Cmc2_1$ distribué dans une classe des sous-groupes conjugués dans la branche cubique. Le schéma de division de Wyckoff est le même pour tous les sous-groupes dans n'importe quelle classe. L'analyse du graphe de groupe-sous groupe de $Cmc2_1$ indique qu'il n'y a aucun sous-groupe intermédiaire qui satisfait les conditions de symétrie, ainsi, $Cmc2_1$ définit un chemin de transition de symétrie maximal.

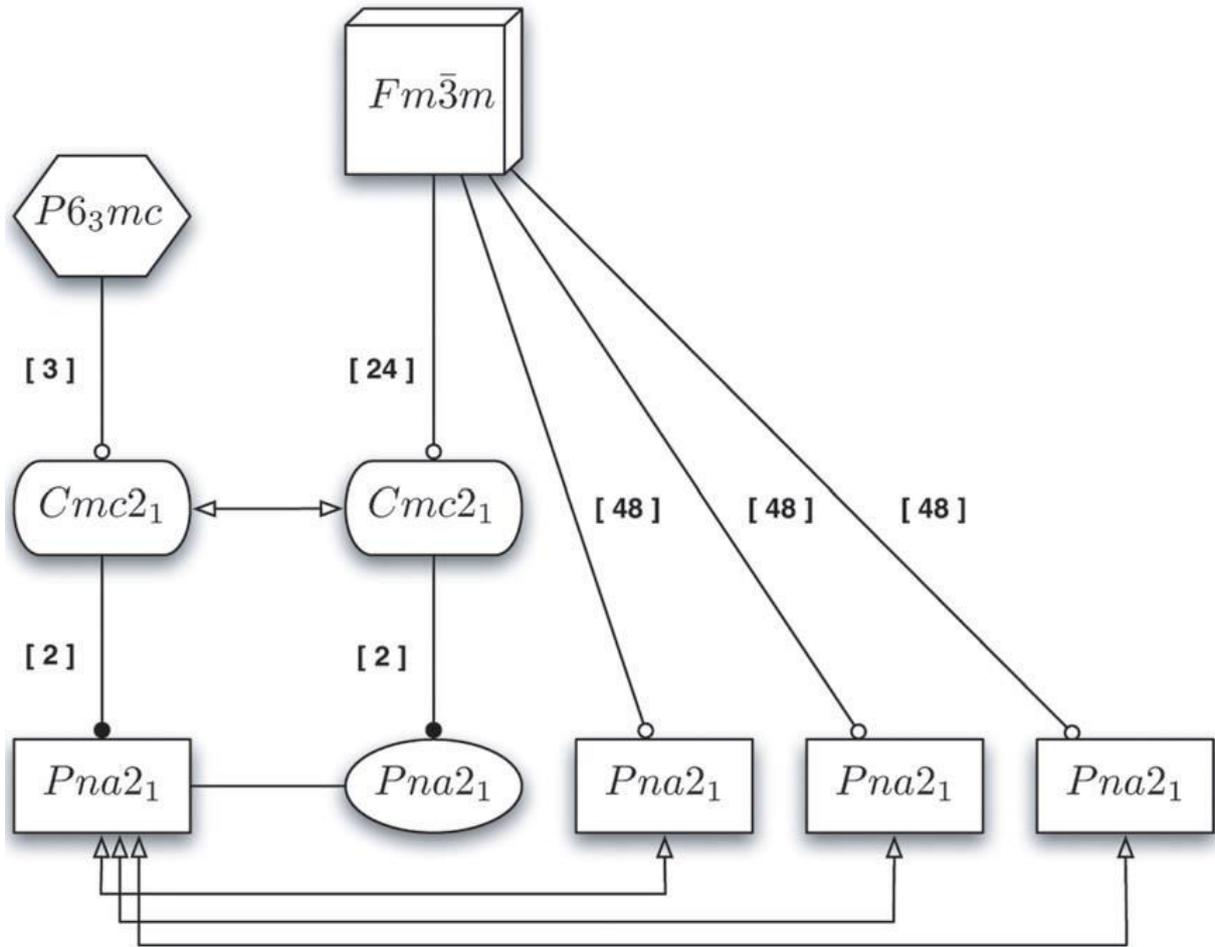


Figure (1.4) : Relations de symétrie pour la transformation de *wurtzite* à *NaCl* par via des sous-groupes intermédiaires $Cmc2_1$ et $Pna2_1$. Les deux sous-groupes $Cmc2_1$ et $Pna2_1$ de $Fm\bar{3}m$ qui ne sont pas des sous-groupes de $Cmc2_1$ correspondent aux chemins de transition de symétrie maximale.

Dans le cas du chemin $Pna2_1$, la situation est en quelque sorte différente. Dans la branche hexagonale, il y a trois sous-groupes $Pna2_1$ dans une seule classe remplissant la condition $P6_3mc > Cmc2_1 > Pna2_1$. Dans la branche cubique, il existe 42 sous-groupes distribué en quatre classes. Une de ces classes $Pna2_1$ correspond au sous-groupe de $Cmc2_1$, tandis que les sous-groupes des trois autres classes ne sont pas des sous-groupes de $Cmc2_1$. Les combinaisons des trois classes $Pna2_1$ de la branche cubique avec le représentant $Pna2_1$ de la branche l'hexagonale résulte en trois chemins de transition $Pna2_1$ distincts de symétrie maximale.

e) Conditions structurelles sur les chemins de transitions

Une fois qu'un ensemble de chemins de transition de symétrie maximale a été déterminé pour un certain changement de symétrie donné par des paires de matrices de transformation $(P, p)_1$, $(P, p)_2$ pour $G_1 \rightarrow H_1$ et $G_2 \rightarrow H_2$, l'application de certaines

conditions structurelles peut aider à évaluer leur plausibilité comme chemins de transition physiquement applicable pour un matériau particulier. Ces conditions structurelles additionnelles limiteraient en général les matrices de transformation qui définissent la déformation du réseau et les déplacements atomiques possibles reliant les deux phases terminales.

Il est raisonnable de penser que les transformations avec des déplacements atomiques plus faibles et des déformations en réseau sont généralement favorisées par rapport aux autres transformations qui impliquent des changements plus importants. Ce critère qualitatif et général peut se traduire en paramètres quantitatifs (tolérances) ou des figures de mérite qui peuvent être utilisées pour éliminer certains chemins possibles et pour classifier les restants. Notez que, contrairement aux conditions de symétrie, ces conditions structurelles additionnelles doivent être appliquées séparément à chaque composé particulier et nécessitent des données structurelles spécifiques des deux phases finales. Nous avons considéré deux critères structuraux : l'amplitude de la déformation du réseau et le déplacement atomique maximal qui se produit au cours de la transformation affine $H_1 \rightarrow H_2$. La limite du caractère arbitraire des parties en rotation des matrices de transformation $(P, p)_1, (P, p)_2$.

- Déformation du réseau

L'évaluation de la déformation du réseau impliquée dans un chemin de transition a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord, la mise en correspondance des réseaux de H_1 et H_2 a été optimisée pour minimiser l'ampleur de cette déformation, ou elle est mesurée par la distance dite métrique [30]. En utilisant la liberté dans le choix des matrices de transformation $(P, p)_1, (P, p)_2$ données par le normalisateur euclidien $N_\varepsilon(H)$, ou la paire de cellules unitaires qui donne la plus petite déformation est sélectionnée. Dans une seconde étape, une évaluation plus détaillée de cette contrainte de chemin optimisée est effectuée en calculant le tenseur de déformation du Lagrangien fini. Une quantité scalaire dérivée [13] est ensuite utilisée comme mesure de l'amplitude de cette déformation.

La distance métrique d est définie comme suit : le tenseur métrique G pour une cellule unitaire a, b, c peut être représenté par un point h dans un espace à six dimensions [30] :

$$h = \begin{pmatrix} a.a \\ b.b \\ c.c \\ 2b.c \\ 2a.c \\ 2a.b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 \\ b^2 \\ c^2 \\ 2bc \cos(\alpha) \\ 2ac \cos(\beta) \\ 2ab \cos(\gamma) \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

La distance métrique d entre deux cellules élémentaires est définie comme la distance entre les deux points correspondants à cet espace à six dimensions, et est une mesure approximative de l'amplitude de la contrainte relative aux deux cellules. Le tenseur de Lagrange des déformations η utilisé dans la deuxième étape peut être calculé dans un système de référence cartésien [31-32].

$$\eta = \frac{1}{2}(e + e^T + e^T e) = \frac{1}{2}((R_1^{-1})^T G_2 R_1^{-1} - I) \quad (1.11)$$

où : $e = R_2 R_1^{-1} - I$

G_2 : Le tenseur métrique pour les paramètres de réseau de H_2 .

I : La matrice identité.

Les tenseurs racines standards R_i fournissent les transformations de coordonnées des bases conventionnelles des deux cellules unitaires à la cartésienne. Selon Schmahl [33], un paramètre pratique pour l'évaluation quantitative du degré de déformation d'un réseau est donné par :

$$S = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \eta_i^2} \quad (1.12)$$

où η_i sont les valeurs propres du tenseur fini du lagrangien des déformations.

- Tracés atomiques

Le second critère structurel se rapporte à l'évaluation des déplacements atomiques impliqués dans le mécanisme de transformation. Les positions atomiques des deux structures sont représentées dans la base du sous-groupe commun et les paramètres variables dans la description de la position de Wyckoff indiquent les paramètres structuraux pertinents (degrés internes de liberté) pour la transformation. Cependant, il existe plus d'une possibilité pour coupler les atomes entre les deux structures pour un sous-groupe commun donné.

Le chemin n'est pas complètement défini tant que ce traçage d'atome à atome entre les deux phases finales est introduit. Il faut considérer le chemin la plus favorable celle qui minimise le déplacement atomique maximal requis pour la transformation. Ces déplacements estimés ne

sont que qualitatifs, car ils sont calculés sans tenir compte de la contrainte de réseau qui l'accompagne. De plus, la valeur de la tolérance Δ_{tol} est introduite, ainsi les chemins de transition avec cette distance maximale minimisée, $\Delta_{max} > \Delta_{tol}$ sont rejetés.

Il est possible de classer les différents mécanismes évaluant leur pertinence, parce que les paramètres estimant la déformation du réseau et les déplacements atomiques, indiqueraient un mécanisme compétitif.

1.5. Transition de phase reconstructive B3-B1(Exemple)

1.5.1. Cas du binaire 3C-SiC [34]

Prenons par exemple la transformation martensitique qui se produit dans le composé zinc blende 3C-SiC. La transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide. Cette transformation est une transformation displacive : les déplacements atomiques sont faibles (très inférieur de la dimension de la maille) et se produisent par des mouvements corrélés d'atome (contrairement aux déformations par diffusion qui, elles, procèdent par le mouvement atomiques aléatoire). Ainsi, cette transformation sans diffusion se propage de façon indépendante du temps, par un déplacement des interfaces entre les deux phases. La transformation martensitique peut s'opérer à toute température, à des vitesses de chauffage ou de refroidissement qui peuvent être très rapides, sans toutefois qu'il y ait une quelconque modification de la composition chimique. En effet, la martensite hérite de l'ordre et de la composition chimique de la phase mère. Il y a réarrangement des atomes pour une structure plus stable.

La procédure décrite ci-dessus pour la détermination de chemins de transition de symétrie maximale a été implémentée dans un programme informatique [35], en utilisant les bases de données et les outils fournis par le serveur cristallographique de Bilbao [36]. Dans ce qui suit, nous présentons le résultat de son application sur la transition de phase reconstructive de type zinc blende (B3) à NaCl (B1). L'évaluation de la plausibilité des chemins de transition obtenus et l'application des limites de tolérance ont été nécessairement effectuées

Beaucoup de semi-conducteurs $II - VI$ et $III - V$ adoptent la structure zinc blende comme état cristallin fondamental. La structure de zinc blende cristallise dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (216) avec des atomes dans les positions $2b$ tel que $(1/3, 2/3, 0)$, $(1/3, 2/3, 3/8)$. La transformation de zinc blende en $NaCl$ à haute pression a été largement étudiée dans la littérature en raison que ces matériaux à un intérêt technologique qui subissent une telle

transition. Le matériau SiC , est largement utilisé et possède une importance pratique dans les appareils électroniques.

Tableau (1.1) : Trajectoires de transition de symétrie maximale pour la transformation de zinc blende (B3) en NaCl (B1), pour un indice-k maximum égal à 3. Les sous-groupes communs maximaux, leurs indices correspondants et les matrices de transformation sont spécifiés dans le tableau. Les matrices de transformation ont été optimisées, lorsque la symétrie est autorisée, en utilisant les données structurales de SiC . Le groupe rhomboédrique $R3m$ (chemin numéro 1) est décrit dans la base hexagonale, tandis que l'axe unique pour l'espace monoclinique le groupe $P2_1$ (numéro de chemin 6) est le long de b. Un chemin supplémentaire (chemin numéro 7) avec k-index = 4 est également inclus.

No	H	Z_H	i	Matrices de transformations (P,p)
1	(160) $R3m$	3	4	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, a + b + c$
			8	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, a + b + c$
2	(044) $Imm2$	2	6	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, +\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, b$
			12	$\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, c, \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b$
3	(145) $P3_2$	3	24	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c - \frac{1}{6}, a + b + c + \frac{1}{6}$
			48	$\frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c, \frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b - \frac{1}{6}, -a - b - c + \frac{1}{6}$
4	(144) $P3_1$	3	24	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b - \frac{1}{6}, -\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, a + b + c + \frac{1}{6}$
			48	$\frac{1}{2}a - \frac{1}{2}b - \frac{1}{3}, \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c - \frac{1}{6}, a + b + c + \frac{1}{2}$
5	(031) $Pmn2_1$	2	12	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c + \frac{1}{8}, \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, b + \frac{1}{8}$
			24	$-\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c - \frac{1}{8}, \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, b + \frac{3}{8}$
6	(004) $P2_1$	2	24	$-a - \frac{1}{4}, c, \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$
			48	$a, b, -\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c + \frac{1}{4}$
7	(198) $P2_13$	4	8	$a + \frac{1}{2}, b + \frac{1}{2}, c$
			16	$a + \frac{1}{2}, b + \frac{1}{2}, c$

Le premier chemin de transition proposé dans la littérature est basé sur un état intermédiaire de symétrie $R3m$ (160) [37]. Un chemin de transition alternative avec la symétrie $P2_13$ (198) a été considéré clairement défavorable [37]. Sur la base des calculs *ab initio* tel que LCAO-DFT, Catti [3- 38- 39] a proposé un mécanisme orthorhombique alternatif de symétrie $Imm2$ (44) plus favorable énergétiquement que rhomboédrique dans le cas du SiC et du ZnS.

Tableau (1.2) : Coordonnées atomiques, tracés atomiques, la déformation de réseau S et la distance maximale Δ_{max} des chemins de transition de symétrie maximale pour la transformation de zinc blende ($B3$) à $NaCl$ ($B1$) en SiC , pour un indice maximal $k = 3$, déformation maximale du réseau $S_{tol} = 0,2$ et déplacement maximal $\Delta_{tol} = 2A^\circ$.

No	H	S	$\Delta_{max}(A^\circ)$	AT	WP	Coord.de S1	Coord.de S1
1	(160) $R3m$	0.0406	1.7208	Si C	3a 3a	0 0 0 0 0 $\frac{1}{4}$	0 0 0 0 0 $\frac{1}{2}$
2	(044) $Imm2$	0.2335	0.9935	Si C	2a 2b	0 0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$	0 0 0 0 $\frac{1}{2}$ 0
3	(145) $P32$	0.0406	1.0983	Si C	3a 3b	0 $\frac{2}{3}$ 0 0 $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$ 0 0 0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{6}$
4	(144) $P31$	0.0406	1.0983	Si C	3a 3a	$\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0 $\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$	$\frac{2}{3}$ 0 0 $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{6}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{6}$
5	(031) $Pmn21$	0.0406	1.4050	Si C	2a 2a	0 $\frac{3}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$
6	(004) $P21$	0.0406	1.4050	Si C	2a 2a	$\frac{3}{4}$ 0 0 $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
7	(198) $P2_13$	0.0406	1.7208	Si C	4a 4a	0 0 0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$	0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

Le même mécanisme orthorhombique a été confirmé par Sowa [22] qui a proposé plus tard un troisième mécanisme [40] basé sur une symétrie intermédiaire trigonale $P32(145)$. Récemment, Stokes et Hatch [41] ont systématiquement déterminé les chemins de transition de la transformation de zinc blende à NaCl dans le SiC en obtenant un ensemble de huit mécanismes avec une barrière d'enthalpie d'un ordre de grandeur similaire. Les mécanismes précédemment proposés, les auteurs ont ajouté de nouveaux chemins avec des symétries monocliniques et tricliniques Cc (9), $P1$ (1).

Les chemins de transition de symétrie maximale pour la transformation de la structure zinc blende ($B3$) à NaCl ($B1$) sont donnés dans les tableaux (1.1) et (1.2), pour un indice

maximal k égal à 3. Le nombre de chemins n'est pas réduit après l'application des conditions structurelles pour les données de SiC avec les valeurs de tolérance de la déformation de réseau $S_{tol} = 0.2$, et des déplacements maximaux $\Delta_{tol} = 2 A^\circ$. Les paramètres du réseau sont $a = 3.974 A^\circ$, pour la structure zinc blende, et $a = 3.684 A^\circ$ pour la structure NaCl [41].

Un ensemble de six chemins de transition de symétrie maximale a été obtenu. Nous avons ajouté un autre chemin bien connu (cas 7) qui résulte de l'augmentation de k -index à 4. Le premier chemin de la liste avec la symétrie $R3m$ (160) correspond à celle proposée par Blanco [37], la seconde avec la symétrie $Imm2$ (44) correspond à la solution de Catti [17] et la troisième, avec la symétrie $P3_2$ (145), au mécanisme étudié par Sowa [40]. Le quatrième chemin implique un sous-groupe intermédiaire $P3_1$ (144), physiquement équivalent à $P3_2$ (145), avec les mêmes paramètres S et Δ_{max} . Avec un indice- k maximum égal à 4, le $P2_13$ (198) proposé est également obtenu. Stokes et Hatch [41] ont obtenu les chemins de transition de symétrie maximale 1, 2, 3 et 7 énumérés dans le tableau (1.2) 5. Ils ont cependant proposé d'autres : (i) avec symétrie intermédiaire Cc (9) et indices 24 et 48, (ii) deux avec symétrie Cc (9) et indices 48 et 96, et (iii) deux autres voies avec symétrie $P1$ (1) et indices 96 et 192. Les deux derniers cas n'ont pas été considérés ici car ils impliquent un plus grand k -index. Le premier cas Cc (9), avec les indices 24 et 48, est obtenu comme un chemin de transition par nos calculs mais il ne s'agit pas d'un chemin de transition de symétrie maximale, étant sous-groupe de $Imm2$. Il est cependant de symétrie maximale dans le sens plus étendu discuté ci-dessus. Les nouvelles propositions, $Pmn2_1$ (31) et $P2_1$ (4), présentent des valeurs intéressantes et compétitives pour la déformation S et le déplacement atomique maximal Δ_{max} , en comparaison avec les valeurs correspondant aux mécanismes précédemment proposés.

Un procédé systématique a été développé pour la détermination des chemins de transition possibles pour une transition de phase pour des relations non groupe sous-groupe, entre leurs phases, qui a été mise en simulation numérique. La méthode est basée sur certaine symétrie et des critères structuraux. On suppose qu'un chemin de transition implique une configuration intermédiaire hypothétique dont la symétrie est donnée par un seul sous-groupe commun des groupes d'espace des deux phases stables.

L'introduction des chemins de transition de symétrie maximale conduit à un schéma de classification pratique. Les conditions de symétrie appliquées ont une validité générale car elles ne dépendent pas des structures spécifiques mais seulement des types de structure des deux phases finales. Une évaluation de la plausibilité des chemins de transition dérivés à partir des

conditions de symétrie est réalisée par une analyse supplémentaire des déformations du réseau et des déplacements atomiques impliqués dans le chemin de transition pour un matériau typique spécifique.

Références

- [1] J. M. Recio, J. M. Manuel, Alberto Otero de la Roza, *A MALTA-Consolider Initiative* (2016).
- [2] N. V. Chandara Shekar, K. Govinda Rajan, *Bull. Mater. Sci.* **24** (2001) 1.
- [3] S. E. Boulfelfel, Thèse de doctorat, Université technique de Dresde, Allemand (2009).
- [4] D. Turnbull, *Solid State Phys.* **3** (1956) 225.
- [5] J. M. Buerger, R. Smoluchowski, J. E. Mayer, W. A. Weyl, *Wiley, New York* (1951).
- [6] L. Delaey, in *Diffusionless Transformations, In Phase Transformations in Materials, Material Science and Technology*, edited by P. Haasen, VCH Publishers, New York (1991).
- [7] A. G. Christy, *Acta Cryst. B* **49** (1993) 987.
- [8] V. P. Dmitriev, S. B. Rochal, Y. M. Gufan, and P. Toledano, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1958.
- [9] T. Matsuo, in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, edited by J. L. Atwood and J. W. Steed, CRC Press, New York, USA (2003).
- [10] R. Hilfer, *Phys. Rev. E* **48** (1993) 2466.
- [11] P. Perrot, *A to Z of Thermodynamics*, Oxford University Press, USA (1998).
- [12] M. P. Anisimov, *Russian Chem. Rev.* **72** (2003) 591.
- [13] P. Tolédano, V. Dmitriev, *Reconstructive phase transitions*, World Scientific (1996).
- [14] E. Kroumova, M. Aroyo, J. Pérez-Mato, et al. *Phase Transitions, Journal* **76** (1-2) (2003) 155-170.
- [15] D. Zahn, S. Leoni, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 250201.
- [16] M. Catti, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 035504.
- [17] M. Catti, *J. Phy. Condens. Matter* **16** (2004) 3909–21.
- [18] A. G. Christy, *Acta Crystallogr. B* **49** (1993) 987–96.
- [19] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 144114.
- [20] P. Tolédano, K. Knorr, L. Ehm, W. Depmeier, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 144106.
- [21] J. Cahn, *Acta Metall.* **25** (1977) 721–4
- [22] H. Sowa, *Acta Crystallogr. A* **56** (2000) 288–99.
- [23] A. G. Christy, *Acta Crystallogr. B* **49** (1993) 987–96.
- [24] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 144114.
- [25] D. Herrmann, M. Bacmann, *Materials Research Bulletin, Volume 6, Issue 8* (1971) 725-735.
- [26] H. Wondratschek, *Miner. Petrol.* **48** (1993) 87–96.

- [27] H. Wondratschek, U. Müller, M. I. Aroyo, I. Sens, *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 567–73.
- [28] C. Mailhot, A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 11578–91.
- [29] M. Catti, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 064105
- [30] L. C. Andrews, H. J. Bernstein, *Acta Crystallogr. A* **44** (1988) 1009–18
- [31] J. L. Schlenker, G. V. Gibbs, M. B. Boisen, Jr *Acta Crystallogr. A* **34** (1978) 52–4
- [32] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **41**(1985) 494–500.
- [33] W. W. Schmahl, *Z. Kristallogr.* **191**(1990) 23–38.
- [34] H. Guedda, T.Ouahrani, A.garcia, R. Franco, J. M. Recio, *Chem. Phys.* (2016).
- [35] C. Capillas, Thèse de doctorat, Université du Pays Basque, Espagne, (1996)
- [36] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr* **221** (2006) 15–27. <http://www.cryst.ehu.es>.
- [37] M. A. Blanco, J. M. Recio, A. Costales, R. Pandey, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R10599-602
- [38] M. Catti, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 224115
- [39] J. M Perez-Mato, M .I. Aroyo, C. Capillas, P. Blaha, K, Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 049603.
- [40] H. Sowa, *Acta Crystallogr. A* **59**, (2003), 266–72
- [41] D. M. Hatch, H .T. Stokes, J .J. Dong, J. Gunter, H.Wang, J. P. Lewis, *Phys. Rev.B* **71** (2005)184109.

Chapitre 02

Etude topologique de la densité électronique

2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avec le début du siècle dernier, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de particules à petite taille [1], telles que les électrons, les noyaux ect. Donc, afin de résoudre ce problème, la mécanique quantique permette ainsi de calculer, et par suite d'assimiler, les caractéristiques physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. En fait, ces propriétés trouvent leur origine dans la tenue des électrons présents au sein du système étudié et leur évaluation se fait à l'aide d'approches et de moyens numériques. Le choix de la méthode d'investigation dépend de sa capacité à donner une description exacte du problème étudié.

Les méthodes de premier principe sont parmi les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs. Essentiellement, celles à tout électron (LMTO et LAPW) développées par *Anderson* en 1975 [2-3] et celle où on ne tient en compte que de la valence appelée pseudo-potentiels (PP) de *Phillips-Kleinman* en 1959 [4-5]. Ces méthodes ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...). Ces dernières sont aujourd'hui au cœur de très nombreuses études en plusieurs disciplines comme la physique, les sciences des matériaux ou la biologie.

Pour obtenir des propriétés intrinsèques des matériaux, il faut faire recours à des méthodes dites *ab-initio* basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux électrons du système. Elles se basent sur divers formalismes mathématiques dans lesquels il s'agit d'appliquer l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions entre les particules constituant les systèmes étudiés. La résolution de cette équation a incité les théoriciens (Kohn, Sham, Fermi, Born Oppenheimer, Hartree...) à développer un ensemble de démarches se basant sur des formalismes mathématiques et cela afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique : tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de

l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT¹) est présentée à travers les théorèmes de Hohenberg-Kohn [6] et les équations de Kohn-Sham [7] et une discussion à propos de l'énergie d'échange-corrélation et des approximations nécessaires à son estimation.

Dans ce chapitre, nous exposerons brièvement la principale méthode de résolution de l'équation de Schrödinger en l'occurrence la théorie fonctionnelle de la densité. Par la suite, l'analyse topologique de la densité électronique vi la théorie de l'atome dans une molécule (QTAIM).

2.1.1. Bases de la théorie fonctionnelle de la densité

L'étude de la matière se base sur le calcul des propriétés des atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système matériel constitué de 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 dépendante du temps.

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

où 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.

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

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 :

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

¹ Acronyme de Density Functional Theory (DFT)

✓ Pour un atome :

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

Avec : \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 donne 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. Néanmoins, dans la majorité des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. En conséquence, les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

2.1.2. Principe des calculs DFT

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT. Le lecteur désireux d'approfondir ces connaissances de cette théorie, et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques dans les références [8-9].

2.1.2.1. Énergie fonctionnelle de la fonction d'onde et de sa densité

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Soit une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ [10] à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f . L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ normalisée selon :

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.9)$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg [11] établissent les faits suivants :

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement

déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \quad (2.10)$$

Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction ψ à $3n$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît presque rien de la fonctionnelle F , hormis le fait qu'elle doit exister ...

2.1.2.2. Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.11)$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$, tel que :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{iK}} \quad (2.12)$$

Où Z_K est le numéro atomique.

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie d'interaction électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (2.13)$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en r_1 et en r_2 .

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (mono-électroniques). Ces *orbitales de Kohn-Sham* φ_i ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est mono-électronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \quad (2.14)$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation.

L'expression des densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 dv_1}{R_{iK}} \quad (2.15)$$

$$+ \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SFC (en anglais, self consistent field). Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée à partir de fonction d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

2.1.3. Fonctionnelles utilisées

A. Approximation de la densité locale (LDA²)

Dans leur article original, Kohn et Sham (KS) ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène, basée sur l'utilisation du modèle du gaz uniforme d'électrons. Un gaz uniforme d'électrons est un système poly-électronique idéalisé, de densité homogène et constante, plongé dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électro-neutralité. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Cependant un tel système les énergies d'échange (ϵ_x) et de corrélation (ϵ_c), par électron peuvent être déterminées.

L'énergie d'échange ϵ_x a pour expression [12] :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

Pour ce qui concerne l'énergie de corrélation ϵ_c , une expression analytique couramment utilisée a été mise au point en 1980 par Vosko, Wilk et Nusair [13] (VWN) à partir de simulations numériques du gaz uniforme d'électrons en méthode de Monte-Carlo quantique.

$$\epsilon_c[\rho] = \epsilon_c^{VWN}[\rho] \quad (2.17)$$

² Acronyme de Local Density Approximation (LDA)

Une expression équivalente pour cette fonctionnelle de corrélation a été établie par Perdew et Wang (PW91) [14]. L'utilisation de ces deux fonctionnelles d'échange et de corrélation décrites ci-dessus constitue l'approximation dite de la densité locale (LDA).

B. Fonctionnelles dépendantes du gradient de la densité $\nabla\rho(r)$

Le modèle du gaz uniforme d'électrons, utilisé dans la LDA, suppose une densité électronique uniforme ; ceci n'est pas le cas dans la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires. En conséquence, dans le cas des molécules, la LDA présente des défauts, dont la surestimation des énergies de dissociation et la sous-estimation des longueurs de liaisons.

De nouvelles fonctionnelles dénommées GGA³, dans lesquelles on introduit une information sur le gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ et que l'on force à respecter les principales conditions aux limites. La fonctionnelle GGA est de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

L'introduction explicite de termes en $\nabla\rho(r)$ améliore très sensiblement les performances de la méthode, notamment pour les énergies de liaison que la GGA estime plus correctement.

L'énergie d'échange associée à une fonctionnelle GGA s'exprime généralement sous la forme :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \int F(s) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

Avec, $s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})}$, où

$s(\vec{r})$: est une quantité sans dimension appelée gradient de densité réduit. Deux classes de fonctions $F(s)$ sont couramment utilisées pour l'échange.

- Fonctions ajustées sur les énergies d'échange des gaz rares

Une des plus connues est la fonctionnelle proposée par Becke [15] en 1988 :

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1+6\beta s \sinh^{-1} s} \quad (2.20)$$

avec :

$$\beta = 0,0042 \text{ et } s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})}$$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie d'échange LDA.

³ Acronyme de Generalized Gradient Approximation

- Développement en fonctions rationnelles des puissances

En 1986, Perdew [16] a proposé le développement suivant :

$$F^{B88} = \left[1 + 1,296 \left(\frac{s}{P}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{P}\right)^4 + 0,2 \left(\frac{s}{P}\right)^6 \right]^{1/15} \quad (2.21)$$

avec $P = (24\pi^2)^{\frac{1}{3}}$

Cette fonctionnelle représente la correction de gradient à apporter à l'énergie de corrélation LDA.

La fonctionnelle GGA combinant les deux corrections précédentes, celles de Becke pour l'échange et de Perdew, pour la corrélation, constitue la fonctionnelle BP86. Il en existe d'autres, dont celle de Perdew-Wang [14] (PW91). Les bonnes performances de ces deux fonctionnelles en chimie organométallique sont bien établies.

- Expression de l'énergie de corrélation proposée par Lee, Yang et Parr (LYP) [17]

Ces auteurs choisissent une forme de ε_c basée sur la connaissance de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium. La fonctionnelle LYP est dérivée de la fonction d'onde corrélée réelle de ce système à deux électrons et non pas du modèle du gaz uniforme d'électrons. Elle contient également des termes de gradient de la densité électronique. Son expression comporte quatre paramètres pour reproduire l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium.

La combinaison de l'énergie d'échange de Becke et de l'énergie de corrélation de LYP conduit à la fonctionnelle BLYP. La fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [18] est une autre fonctionnelle GGA, souvent utilisée notamment pour l'étude des systèmes périodiques.

C. Fonctionnelles hybrides

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange « exact » calculable en théorie de HF. De ce fait, l'erreur d'auto-réulsion (self interaction error) de la DFT est partiellement corrigée avec les fonctionnels hybrides. En effet, dans la théorie de HF, l'énergie de l'auto-réulsion (la répulsion d'un électron par lui-même) s'élimine du fait que l'intégrale coulombienne J_{KK} responsable de l'autoréulsion est contrebalancée par l'intégrale d'échange car $J_{KK} - K_{KK} = 0$. Cela n'est pas le cas en DFT.

Becke [19-20] a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exacte HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT :

$$E_{hybride}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.22)$$

Les paramètres C_{HF} et C_{DFT} étant des constantes à déterminer.

2.2. Les concepts d'analyse topologique

L'élaboration des démarches d'analyse topologique de la densité électronique dite aussi densité de charge, essentiellement développés par Bader [21] et par Silvi et Savin [22] repose principalement sur la recherche d'un moyen de caractériser d'une façon rigoureuse les liaisons ou les paires électroniques non liantes dans les systèmes moléculaires ou des solides.

La notion de la liaison chimique a pour origine les travaux de Lewis [23]. En se basant sur le postulat de la paire d'électrons, Lewis élaborera une théorie de la valence ayant comme acteur principal la liaison chimique. De ce fait, en rajoutant le principe d'exclusion de Pauli. Il a été permis, une dizaine d'années plus tard, de rationaliser l'existence d'un appariement des électrons au sein d'une liaison. L'avènement de la mécanique quantique en 1927 a ensuite fourni des preuves formelles de l'existence des liaisons sur la base des approches de type orbitales moléculaires (OM) ou de type « Valence Bond » (VB). Cependant, ces approches étaient dépendantes de la méthode de calcul utilisée dans la mesure. Ces diverses procédures étaient étroitement basées sur les différentes approximations réalisées pour calculer la fonction d'onde approchée, par exemple en développant les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques.

Une approche plus rigoureuse consistait de ce fait à rechercher cette information directement sur la base de la distribution de la densité électronique dans l'espace, qui doit permettre de rendre compte de manière directe et cartographique des effets de liaison chimique. Bader [21] proposa par la suite une procédure de partition de l'espace satisfaisante, basée étroitement sur le gradient de la densité électronique. Cette méthodologie est appelée atome dans une molécule "AIM" (en anglais, *Atoms in Molecules*). L'identification des unités de l'espace caractérisées par un gradient de la densité électronique zéro. Cela permet de construire des surfaces appelées « surfaces de flux nul » partagent l'espace en bassins atomiques disjoints et de nature additive.

Par la suite Silvi et Savin [22] ont élaboré une fonction dérivant de la fonction de localisation électronique proposée préalablement par Becke et Edgecombe [24]. Celle-ci, a été baptisée ELF de son appellation (en anglais, *Electron Localisation Function*). Elle tient compte explicitement de la nature fermionique des électrons et mesure l'influence de la répulsion de Pauli sur le comportement des électrons. Elle permet ainsi de calculer le degré d'appariement des électrons et de localiser les régions de l'espace qui sont dominées par un comportement de paires d'électrons.

Ainsi, l'étude de la topologie des champs scalaires construits à partir de la fonction d'onde, telles que la densité électronique ou la fonction ELF, permet d'atteindre l'objectif longuement recherché d'une caractérisation des phénomènes de liaison chimique au moyen de calculs quantiques indépendants de la méthode utilisée.

2.2.1. Analyse topologique de la fonction des atomes dans une molécule (AIM)

On peut définir les propriétés physico-chimiques d'un système par les électrons des atomes, et plus généralement par la densité électronique du système. C'est pourquoi il existe plusieurs outils permettant de naviguer dans cette densité et d'extraire les différentes interactions présentes entre les atomes. De ce fait, la détermination de la nature de la liaison nécessite l'étude de trois principales techniques, en l'occurrence :

- la topologie de la densité de charge (QTAIM : Quantum Theory of Atoms In Molecules)
- la topologie de la fonction de localisation des domaines électroniques (ELF : Electron Localisation Function) – et l'analyse orbitale (NBO : Natural Bond Orbital).

2.2.1.1. Fondements de la théorie des atomes dans une molécule (AIM)

Dès le début des années 1960, le professeur Richard Bader développa la théorie AIM⁴ [21]. Cette topologie est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité électronique. En plus, AIM permet de calculer certaines propriétés physiques qui se basent sur l'atome en divisant l'espace en volumes atomiques contenant chacun exactement un noyau, elle est devenue progressivement dans ces dernières décennies une théorie qui peut offrir des réponses aux questions sur les systèmes chimiques. Malheureusement, Bader a limité son champ de travail et a conditionné sa diffusion principalement à l'étude des molécules organiques. Donc son application aux solides cristallins reste faible et dispersée. Au fur et à mesure, de nombreux chercheurs y compris **RFW bader** ont appliqué ces idées aux solides cristallins. Ils ont découvert de nombreux phénomènes importants sur la forme topologique périodique. Certaines de ces études ; en particulier celle de **Eberhart et al** [25], sont portées principalement sur les alliages métalliques, et ont révélé des connexions intéressantes avec des propriétés macroscopiques telle que la densité d'électrons.

La particularité de la théorie AIM est donc à définir une liaison par rapport à la densité électronique, et non pas sur des considérations orbitales ou géométriques. En conséquence la théorie AIM va permettre de localiser des points critiques de la densité correspondant à une

⁴ Atome Inside Molécules

particularité topologique. Les points critiques correspondent à des points stationnaires du vecteur gradient du champ associé à la densité de charge, où $\nabla\rho(\vec{r}_c) = 0$.

Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :

- NCP: point critique de noyau. (nuclei critical point)
- BCP: point critique de liaison. (bond critical point)
- RCP: point critique de cycle. (ring critical point)
- CCP: point critique de cage. (cage critical point)

Pour accéder à ces points critiques, il faut parcourir la densité électronique afin de découper la densité en bassins atomiques.

a) Densité de charge ou densité électronique

La recherche des informations exactes à partir de la fonction d'onde présente quelques problèmes tel que : la complexité de la fonction d'onde, le deuxième problème, vient du principe d'incertitude d'Heisenberg, pour lequel il n'est possible au même temps de déterminer la position d'une particule et sa vitesse avec une précision égale. Aussi, les particules se déplaçant ont une fonction d'onde qui varie aussi dans le temps.

Pour remédier ce problème on utilise la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui décrit la répartition des électrons dans l'espace. Comme une surface d'énergie potentielle, cette densité peut être issue d'un calcul de mécanique quantique, mais aussi de manière expérimentale, par diffraction des rayons X. Elle décrit des maximums, des minimums et des points selles. Par exemple, un noyau est un attracteur électronique, donc un maximum de la densité sera "toujours" localisé sur le noyau.

A ce stade tous les noyaux sont localisés, et nous pouvons noter que la position des atomes n'a été déterminée que grâce à la densité électronique (AIM n'utilise pas les coordonnées de la molécule). Par exemple, un noyau est un attracteur électronique, donc un maximum de la densité sera "toujours" localisé sur le noyau.

On obtient la densité de charge $\rho(\vec{r})$ par la relation suivante.

$$\rho(\vec{r}) = N \cdot \int d\tau' \psi^*(Q)\psi(Q) \quad (2.23)$$

où

N est le nombre des électrons dans le système,

ψ est la fonction d'onde,

ψ^* est le complexe conjugué de ψ ,

$\int d\tau'$ est la sommation des coordonnées de spin, où la fonction d'onde est décrite par $4N$ coordonnées, dénoté par Q .

b) Gradient de la densité et bassin atomique :

Le gradient est un vecteur tangentiel à la courbe de la densité électronique au point évalué. Puisque $\rho(\vec{r})$ est une fonction scalaire il est possible de prendre sa dérivée suivant les trois axes orthogonaux, ainsi on trouve $\nabla\rho(\vec{r})$. A partir du chemin du gradient on peut construire en évaluant $\nabla\rho(\vec{r})$ à un point une tangente à la longueur donnée ε . A ce nouveau point $\nabla\rho(\vec{r})$ est évaluée. La procédure est répétée, donnant lieu à des petits segments de vecteur construisant des parcelles de trajectoire. En réduisant la distance entre les vecteurs de $\nabla\rho(\vec{r})$, $\varepsilon \rightarrow 0$ le chemin du gradient devient une ligne continue (figure (2.1)).

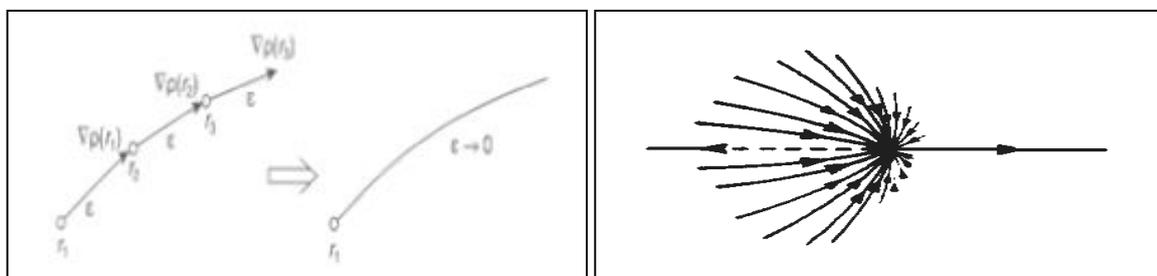


Figure (2.1) : Explication de la construction de chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu [26]

La procédure pour une molécule entière est de prendre un nombre donné de points autour de noyau et appliquer la procédure précédente. En conséquence, un nombre de chemins de gradient, résultera appelé un champ. Un exemple est donné dans la figure (2.2), où le champ de gradient est superposé sur le tracé du contour de la densité de charge.

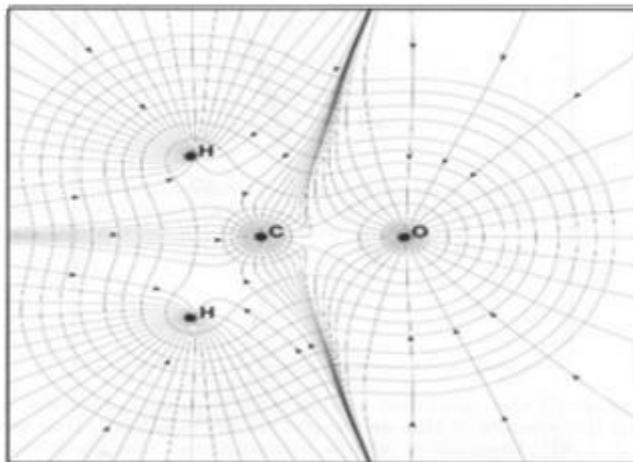


Figure (2.2) : Le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge [26]

Le chemin du gradient peut être vu comme une théorie mathématique, qui définit des propriétés qui sont très utiles. Ces propriétés ont montré que le gradient est toujours pointé dans la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge. Le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron. Cependant on voit dans la figure (2.2) que les lignes de champs sont tous perpendiculaires aux lignes du contour. Il y a seulement un gradient à tout point donné dans l'espace. Cependant, nous savons que deux chemins du gradient ne traverseront jamais l'un le long de l'autre ($\nabla\rho(\vec{r}) \neq \vec{0}$). En suite une autre propriété est que chaque chemin a son début et sa fin, qui est logique en sachant qu'ils sont faits de petits segments de vecteurs, dont chacun a un point d'origine et un point de fin. Les points d'origine et le terminus auront lieu quand ($\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{0}$) regardons encore la figure (2.2) on voit que tous les lignes de champs visible se terminent sur des noyaux. Puisqu'il y a un maximum de densité de charge et le gradient se dirige toujours vers le maximum d'accroissement dans la densité.

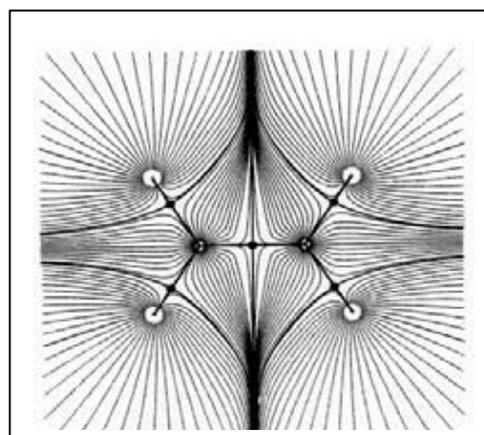
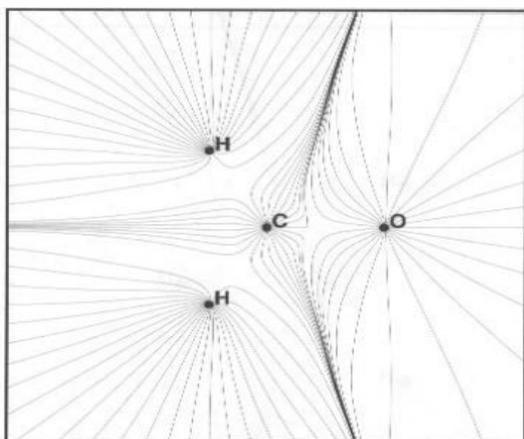


Figure (2.3) : Le champ de gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ du méthanal à droite et la molécule d'éthylène à gauche [26]

c) Points critiques

La topologie de la densité électronique est dominée par des forces attractives des noyaux. L'importance du maximum locale à la position de chaque noyau. La conséquence de la dominance du maximum nucléaire dans la distribution de la densité électronique est l'association d'un atome avec une région des frontières de l'espace qui est déterminée par l'équilibre des forces des noyaux voisins qui s'exerce sur les électrons.

Les points critiques correspondent à des points stationnaires du vecteur de gradient du champ associé à la densité de charge, c'est-à-dire :

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} = \vec{0} \\ \text{généralement } \neq \vec{0} \text{ (dans les autres points)} \end{array} \right\} \quad (2.24)$$

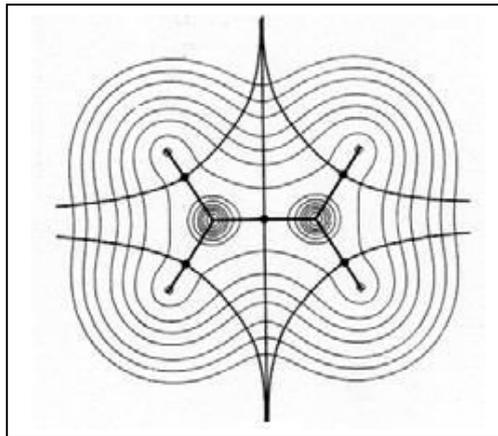


Figure (2.4) : Schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques [21].

où le vecteur zéro signifie que chaque dérivée individuelle dans l'opérateur du gradient $\vec{\nabla}$ est nul et non pas seulement leur somme. Le gradient d'une fonction scalaire telle que $\rho(\vec{r})$ dans un point de l'espace est un vecteur qui se dirige dans la direction où $\rho(\vec{r})$ subit le grand taux d'accroissement et a une quantité égale au taux d'accroissement dans cette direction. Le maximum dans la position du noyau constitue un type de point critique nucléaire (NCP).

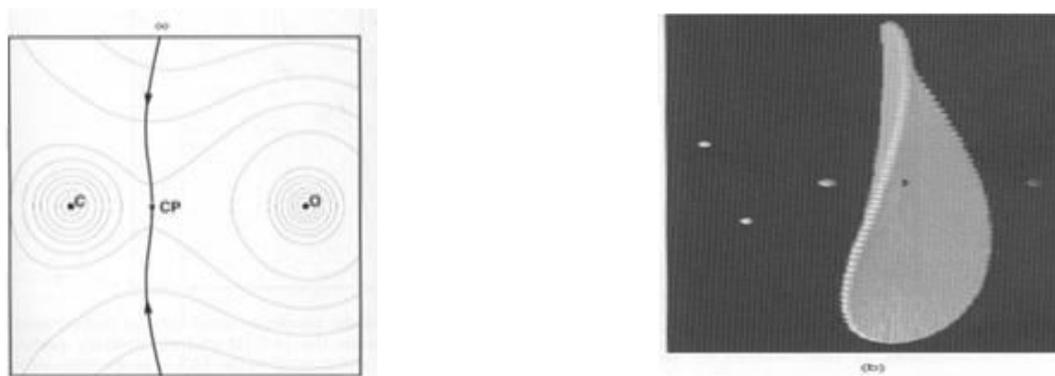


Figure (2.5) : (a) deux chemins du gradient terminant à un point critique, (b) les chemins de toutes les directions terminent en point constituant une surface, avec le point critique au centre [26]

La figure (2.5) (a) montre le point critique (CP⁵) au centre, ce point est situé entre les atomes de carbone et d'oxygène. Ce point est appelé point critique de liaison. En plus, on peut distinguer parmi ces points un minimum local, un maximum local, et un point selle en prenant en considération la seconde dérivée. Il y a neuf secondes dérivées de $\rho(\vec{r})$ qui peuvent être arrangées dans la matrice Hessienne, où quand elle est évaluée au voisinage des points critiques (CP) localisés en r_c , elle est écrite comme suite :

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad (2.25)$$

La matrice **Hessienne** peut être diagonalisée car elle est réelle et symétrique est-ce là les seules conditions pour qu'une matrice soit diagonale et symétrique. La diagonalisation de $A(r_c)$ est équivalente à la rotation de système de coordonné

$\mathbf{r}(x, y, z) \rightarrow \mathbf{r}(x', y', z')$ en superposant les nouveaux axes x', y', z' avec les axes de courbure principaux du point critique. La rotation du système de coordonnées est accompli via une transformation unitaire $r' = rU$, où U est la matrice unitaire construite à partir de trois équations de valeurs propres $Au_i = \lambda_i u_i$ ($i = 1, 2, 3$) où u_i est la i ème colonne de vecteurs propres dans U . Une transformation similaire $U^{-1}AU = A$, transforme la Hessienne à sa forme diagonale qui est écrite explicitement comme :

⁵ critical point (CP)

$$A(\mathbf{r}_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Avec λ_1, λ_2 , et λ_3 sont les courbatures de la densité par rapport au trois axes principaux x', y', z' . Une importante propriété de la matrice Hessienne est que sa trace est invariante aux rotations du système de coordonné. La trace de la matrice Hessienne de densité est connue comme le laplacien de la densité $[\nabla^2 \rho(\vec{r})]$ et quand $x = x', y = y',$ et $z = z'$ elle est donnée comme suit :

$$\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2}}_{\lambda_3} \quad (2.27)$$

Un point critique est caractérisé par deux grandeurs : son rang, ω , et sa signature, σ défini par le couple (ω, σ) .

- Le rang d'un point critique est égal au nombre de valeurs propres non nulles de la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r}_c)$. Un point critique qui a : $\omega < 3$ est mathématiquement instable et disparaîtra sous des petites perturbations de la densité, causé par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel point indique un changement dans la topologie de la densité, d'où un changement dans la structure de la molécule. Pour cette raison que les points critiques avec $\omega < 3$ ne se trouvent pas dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours $\omega = 3$.

- La signature correspond à la somme algébrique des signes des valeurs propres, c'est-à-dire des signes des courbures de $\rho(\vec{r})$ au point critique c'est-à-dire chacun des trois valeurs courbatures contribuent par ± 1 . Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles [27] :

- $(\omega, \sigma) = (3, -3)$ tous les courbures sont négatives et $\rho(\vec{r})$ est un maximum local, en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un maximum local de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c
- $(\omega, \sigma) = (3, -1)$ deux courbures sont négatives : $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures; $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à une première catégorie de point selle de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c .
- $(\omega, \sigma) = (3, +1)$ deux courbures sont positives : $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures ; $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à une

deuxième catégorie de point selle de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c .

- $(\omega, \sigma) = (3, +3)$ tous les courbures sont positives et $\rho(\vec{r})$ est un minimum local, en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un minimum local de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c

Ainsi, les différentes catégories de points critiques peuvent être couramment qualifiées de points critiques de **noyaux** de **liaisons** de **cycles** et de **cage** dans les systèmes à plusieurs noyaux et plusieurs électrons :

- ✓ $(3,-3)$ point critique **noyaux** (NCP) ; (position nucléaire)
- ✓ $(3,-1)$ point critique de **liaison** (BCP) ;
- ✓ $(3, +1)$ point critique de **cycles** (RCP) ; (ring)
- ✓ $(3, +3)$ point critique **cage** (CCP).

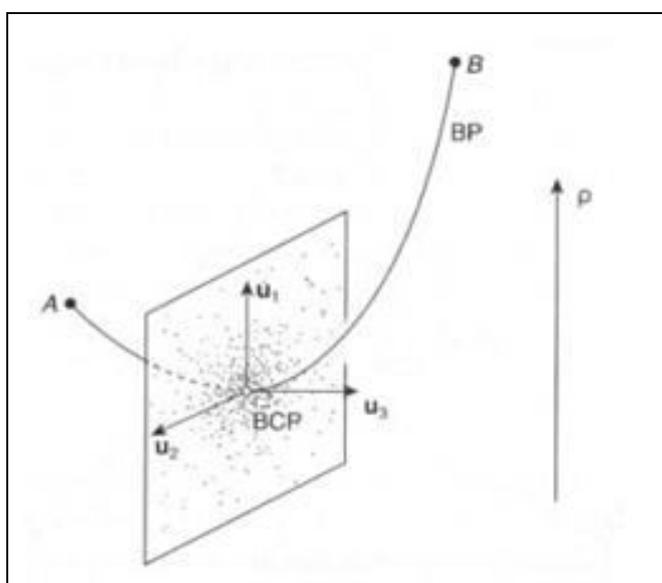


Figure (2.6) : Le point critique de liaison BCP est un minimum concernant une des trois valeurs propres [26]

2.2.2 Analyse topologique de la fonction de localisation électronique(ELF)

2.2.2.1. Analyse topologique des fonctions de localisation

L'analyse topologique des fonctions locales est basée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients. Ce formalisme initié par H. Poincaré [28] est depuis plusieurs années présentes dans de multiples domaines de la physique géométrique ; mais son utilisation en chimie date de seulement une décennie. Richard Bader fut un pionnier dans ce domaine puisqu'il proposa le premier l'analyse topologique de la densité électronique.

Un des atouts de ce formalisme est de partager les systèmes moléculaires en différents domaines [29] appelés bassins d'attracteurs selon des critères non empiriques qui s'appliquent à une fonction locale choisie selon les propriétés désirées. Par la suite, la signification chimique des

domaines est réalisée en relation avec le modèle *VSEPR*⁶ [22-30-31].

a- 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 [32]. 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. Un domaine de localisation est défini comme une région délimitée par une valeur f de l'isosurface de la fonction ELF [10]. Le domaine de localisation $ELF=f$, définit un sous ensemble de points tel que $ELF > f$. Suivant la valeur de f définissant l'isosurface, le domaine peut contenir un ou plusieurs attracteurs. Si un domaine de localisation englobe un seul attracteur, il est dit irréductible, s'il en entoure plusieurs, il est dit réductible. Le passage du domaine réductible au domaine irréductible s'obtient en augmentant la valeur de l'isosurface ELF. En fonction du nombre d'attracteurs contenu dans un domaine, il est possible de différencier trois types de domaines : Les domaines de cœur contenant uniquement l'attracteur de cœur, les domaines de valence contenant les attracteurs de valence, et les domaines contenant à la fois, les attracteurs de valence et de cœur dit en anglais outer-core. Ces derniers sont aussi appelés domaines parents. Il est possible de visualiser les bassins ELF, en colorant les domaines de localisation où chaque point de l'isosurface se verra attribuer une couleur selon l'ordre synaptique du bassin auquel il

⁶ The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR)

appartient. La représentation graphique de la fonction ELF donne un aperçu qualitatif général sur les interactions entre atomes, des caractérisations quantitatives peuvent encore être obtenues par une analyse des propriétés topologiques quantitatives de manière similaire aux propriétés atomiques introduites grâce à l'analyse topologique de la densité. Nous choisissons dans cette thèse d'emprunter, un chemin un peu différent des représentations tridimensionnelles conventionnelles de l'isosurface. Le profil 1D de la fonction ELF. Ce dernier est utilisé comme une approche commune pour analyser la structure de liaison.

b- Classification des bassins de valence selon leur ordre synaptique

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

La présence 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 de liaison sans partage d'électrons (par exemple ionique).

Tableau (2.1) : 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	$V(X, Y_j \dots)$

Tableau (2.2) : 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 $C - O$

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.

La notion de domaine introduite initialement par P. Mezey [29] est récurrente dans le formalisme topologique. La particularité du domaine de localisation est qu'il définit un volume limité par une isosurface de points de la fonction de localisation ELF où les points situés dans le domaine sont tels que $\eta > \eta_s$ [24]. Chaque domaine peut contenir au minimum un attracteur. S'il n'en contient qu'un seul, le domaine est de type 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 (2.3)).

Tableau (2.3) : 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

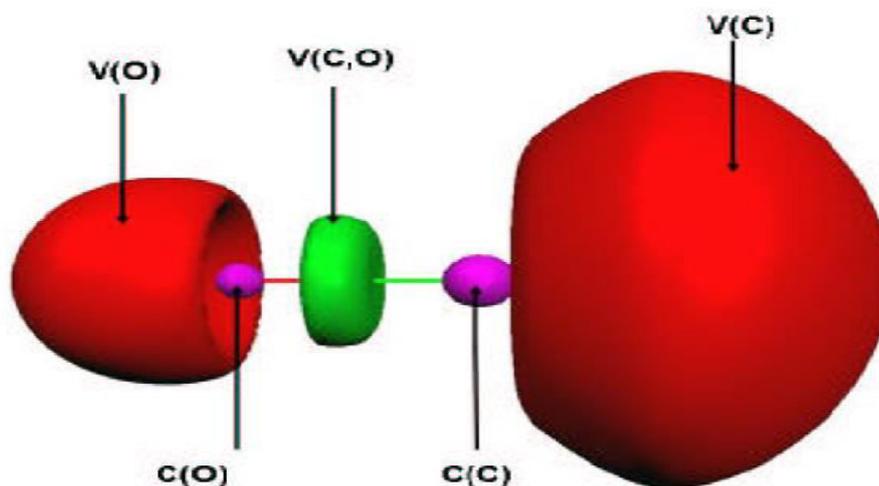


Figure (2.7) : Domaines de localisation de la molécule de CO , $\eta = 0.8$

Contrairement à la topologie de la densité électronique (méthodologie QTAIM), la topologie ELF dans les systèmes cristallins fournit une partition non-atomique en paires d'électrons localisés (bassins). Chaque bassin est présenté avec une signification chimique bien spécifiée :

bassins de noyau, étiquetés $K(A)$, dans les régions centrales des atomes A ; noyau externe, étiqueté $L(A)$ ou $M(A)$; des bassins à paire unique, étiquetés $LP(A)$, et des bassins de liaison, étiquetés $B(A-B)$ situés le long de l'axe de liaison $A-B$. Les populations de bassin (notées \bar{N}) sont déterminées par l'intégration de la densité électronique sur les volumes du bassin. Ces quantités sont utilisées pour rationaliser les schémas de liaison dans les molécules ou dans les solides. Toutes les fonctions d'onde d'électrons sont préférables pour une analyse de la topologie ELF dans une phase cristalline. Ainsi, ELF et des cartes de densité d'électrons le long du chemin de liaison ont été obtenues en utilisant le code DGrid [33] interfacé avec elk [34], un code implémentant l'approche sur la méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW). La partition en bassins et l'intégration de la densité électronique a également été réalisée avec DGrid.

Références

- [1] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **64** (1931) 167.
- [2] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- [3] H. Skriver, in *The LMTO Method*, Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- [4] J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.
- [5] D. J. Singh, in *Plane Waves, Pseudopotentials, the LAPW Method*, Klüwer Academic, Norwell, (1994).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. 136. B* **864** (1964).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. 140. A* **1133** (1965).
- [8] S. Cottenier, *a step-by-step introduction*, K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>) (2002).
- [9] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2001).
- [10] P. Chaquin, *Pratique de la Chimie Théorique, LCT-UPMC*.
- [11] P. H Ohneberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. 136. B* **864** (1964) B870.
- [12] cours DFT ,*Tlemcen, Mai* (2016).
- [13] S.H.Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* **58** (1990)1200-1211.
- [14] J.P. Perdew, Y.Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244-13249.
- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84** (1986), 4524-4529.
- [16] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822-8824.
- [17] C.Lee, W.Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988)785-789.
- [18] J. P.Perdew, J. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- [19] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, J.Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9982- 9985.
- [20] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, J.Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G.I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 062201.
- [21] R.F.W. Bader , *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [22] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **371** (1994) 683.
- [23] G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms in Molecules*, Dover, New York (1966).
- [24] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [25] M .E .Eberhart .M, M Donovan, YR. A othan, *Phys.Rev. B* **46** .**127** (1992) 44 – 7.
- [26] P. Popelier, *Atoms in Molecules, An Introduction*, Prentice Hall, Harlow, U.K. (2000).

- [27] R. F. W Bader, *Theor. Chem. Acc.*, vol. **105** (2001) 276–283
- [28] H. Poincaré. Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste, *volume 1, 2, 3*. Gauthier-Villars (1892).
- [29] P. J. Mezey, *Int. Can. J. Chem.* **72**. (1993) 928.
- [30] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, and P. J. MacDougall. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7329.
- [31] R. F.W. Bader, S. Johnson, T. H. Tang, P. L. A. Popelier. *JPC*, **100** (1996) 15398.
- [32] U. Häussermann, S.Wengert, R. Nesper. *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.***33** (1994) 2069.
- [33] <http://elk.sourceforge.net>.
- [34] M. Kohout, *DGrid version 4.6* (2011) Radebeul.

Chapitre 03

Résultats et discussions

En vertu de l'approche théorique présentée dans le chapitre (1) permettant le calcul du chemin de transition via l'approche basée sur la recherche du sous-groupe commun entre deux composés parents. Il nous a semblé important de faire une étude systématique avec un protocole bien établi. Tout d'abord, une étude des propriétés électroniques et dynamiques s'impose, dans le sens où la pression est mise à zéro. Ensuite, une deuxième partie ou ont introduit l'effet de la pression. Les résultats de ces parties engloberont les travaux entamés durant notre préparation du doctorat. Une partie publiée traitant le composé chalcopyrite ZnSiP_2 et une deuxième sur des composés iso électroniques (Ge, ZnSe, GaAs et CuBr).

3.1. Détails de calculs

Il est adéquat de commencer notre étude par donner les détails de nos calculs. Dans cette thèse, nous avons utilisé deux méthodes de simulation quantique du premier principe (*ab initio*). Il s'agit de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) avec code ELK¹ [1], et celle combinée avec le formalisme du pseudo potentiel implanté dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [2-3]. Tous cela a été réalisé dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les effets d'échange et de corrélation ont été traités dans l'approximation du gradient généralisé (PBE) décrit par Perdew et al. [4]. Le nombre de points (\mathbf{K}) donnant la grille de calcul à travers la zone de Brillouin, est considéré via la méthode de Monkhorst-Pack [5]. Cette grille a été optimisée dans le but d'obtenir une précision suffisante dans le calcul des énergies (environ 1 meV par unité) et des forces sur les atomes. En fait, notre but ici est d'avoir une bonne

¹ ELk est un code à licence GPL basé sur la méthode (FP-LAPW)

compréhension du rôle de la pression à travers son effet sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et élastiques des composés étudiés. Pour cela, nous avons aussi examiné les transitions de phase en fonction de la pression hydrostatique.

Nos calculs concernant l'analyse topologique de la densité électronique ont été réalisés par une interface au code ELK dite code Dgrid [1].

3.2. Résultats

3.2.1. Propriétés structurales et électroniques des composés des semi-conducteurs (Ge, GaAs, ZnSe, CuBr)

Il est bien reçu que deux binaires² sont iso-électroniques si elles ont le même nombre d'électrons, le même nombre d'atomes connectés de la même manière et les électrons sont distribués de la même façon sur leurs orbitales. Par exemple, pour y arriver, on peut enlever des électrons par ionisation ou les ajoutant par affinité électronique. Dans ce contexte, on s'est posé la question suivante : qui passera le plus rapidement de la phase semi-conductrice à la phase métallique, si on étudie le cas des iso-électroniques possèdent des propriétés complètement différentes. Par exemple des propriétés chimiques ayant de la covalence pure à l'ionique pure ? Pour répondre à cette question nous avons choisi un composé covalent, le germanium (Ge) qui appartient aux éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments. Pour des composés de caractère mi-covalent mi-ionique, nous avons choisi le (GaAs) qui penche plutôt vers la covalence, et le (ZnSe) qui penche quant à lui vers l'ionique ; tous deux appartenant aux éléments II-VI. Finalement, on a choisi un halogénure de cuivre (CuBr) comme binaire purement ionique. Un point de vue cristallographique, ces semi-conducteurs sont connus pour avoir une transformation à se transformer sous application de la pression en plusieurs formes cristallines (polymorphes), nous nous intéressons ici qu'à deux phases polymorphiques : la phase zinc-blende et la phase NaCl.

a) Représentation des structures

Dans leurs phases stables, les quatre composés Ge, GaAs, ZnSe, CuBr appartiennent plutôt à la structure zinc blende notée aussi (B3). Le groupe spatial de cette structure correspond au F43m (# 216) [6]. Elle possède deux atomes dans sa cellule unitaire répartis sur les positions atomiques :

² Composé de deux éléments

(0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) définies dans une base cartésienne. Cette structure cristalline est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (figure (3.1)), le premier étant constitué d'un élément (Zn, Ga, Cu, ...) et le deuxième d'un élément (Se, As, Br, ...), les deux sous réseaux sont décalés d'un quart de la diagonale principale ; c'est-à-dire par $a \times \sqrt{3}/4$, où a représenté le paramètre de la maille.

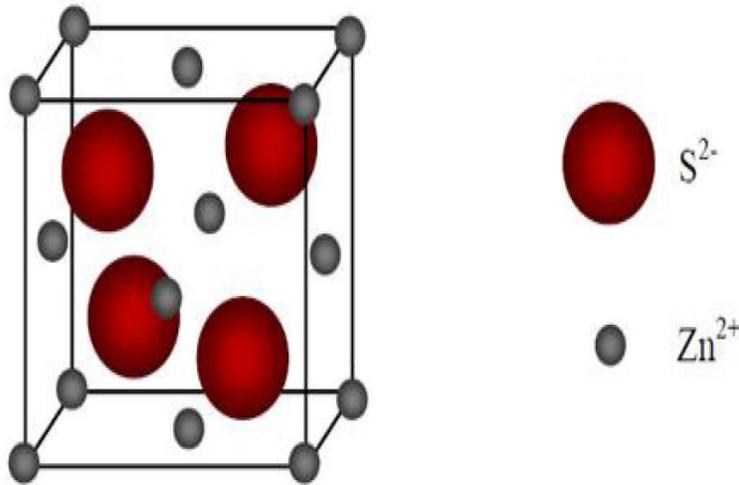


Figure (3.1) : Structure cubique du Zinc-blende ZnS (B3).

La distance entre atomes des deuxièmes proches voisins est : $a/\sqrt{2}$. Une particularité importante du Zinc-blende est qu'elle ne possède pas de centre de symétrie d'inversion, et cela en raison de la disposition des couches atomiques suivant la direction [111]. En effet, les structures électroniques seront non dégénérées pour un vecteur d'onde \mathbf{k} quelconque et présenteront des propriétés d'anisotropie optiques par rapport aux axes cristallographiques. Enfin, ces structures sont construites via des tétraèdres à quatre liaisons.

Ces quatre composés possèdent plusieurs polymorphes. Nous intéressons qu'à la phase compacte de structure NaCl dite aussi structure **chlorure de sodium ou (B1)**. Celle-ci est constituée d'un nombre égal d'ions de type semblable au sodium et d'ion de type de chlorure (voir figure (3.2)), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion est entouré de six ions de l'autre espèce, formant ainsi des octaèdres. Son groupe d'espace est le **Fm-3m** de numéro (# 225). Le réseau de bravais de cette structure est cubique a face centré (CFC) dont

la base comporte un atome de type Na et un atome de type Cl séparés par une demi diagonale du cube (voir la figure (3.2)).

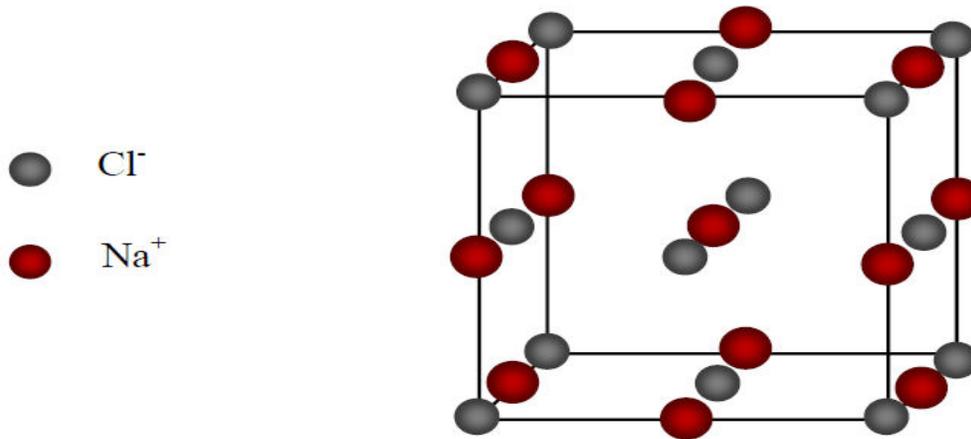


Figure (3.2) : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes [7] :

Cl : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Na : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

b) Structures des composés iso-électroniques (Ge, GaAs, ZnSe et CuBr)

Nous donnons sur les figures (3.3), (3.4), (3.5), (3.6) les représentations cristallographiques des 4 composés étudiés dans leurs phases (B1) et (B3). Les schémas ont été effectués via le logiciel Vesta. Ce dernier donne une meilleure représentation des liaisons atomiques. Remarquons que la phase B3 a 4 liaisons et B1 en a six.

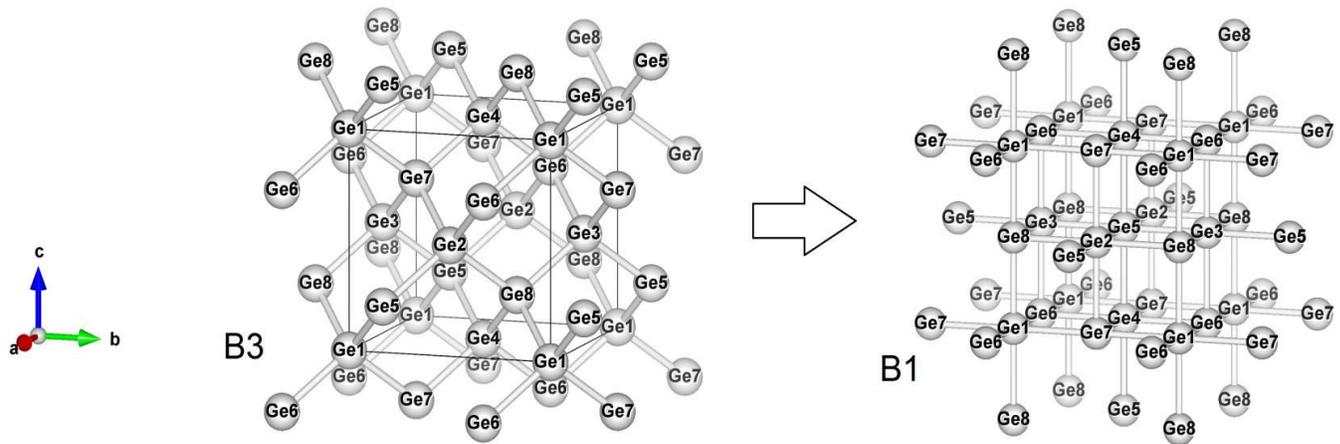


Figure (3.3) : Représentations des structures cristallographiques du Ge dans ces phases B3 et B1

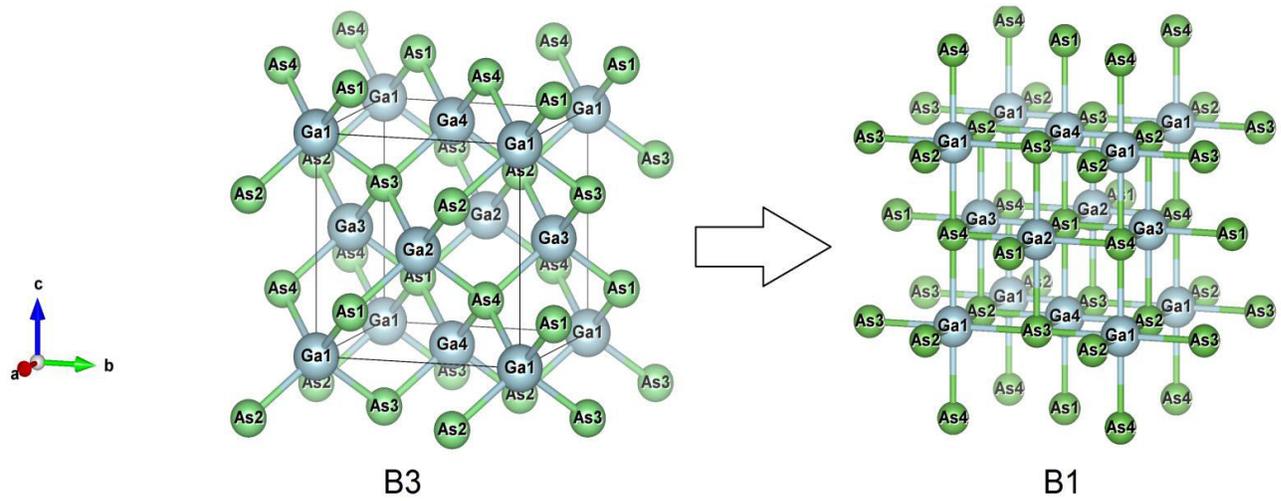


Figure (3.4) : Représentations des structures cristallographiques du GaAs dans ces phases B3 et B1

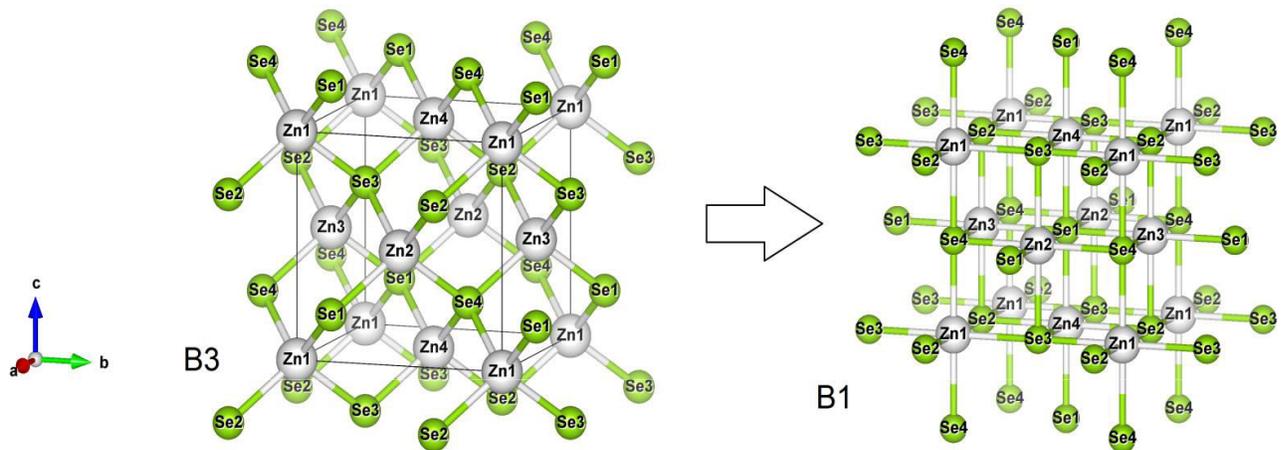


Figure (3.5) : Représentations des structures cristallographiques du ZnSe dans ces phases B3 et B1

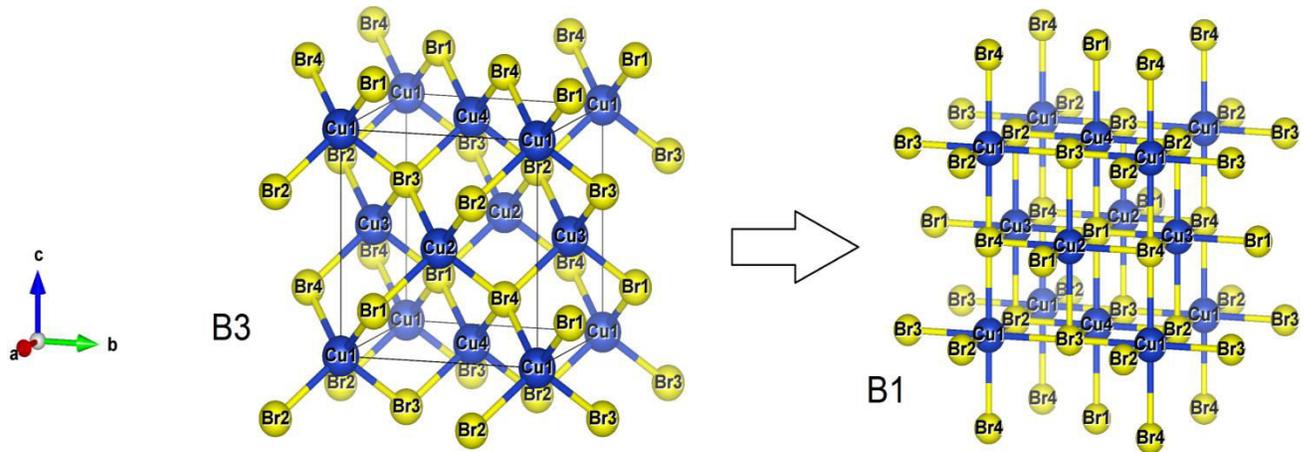


Figure (3.6) : Représentations des structures cristallographiques du CuBr dans ces phases B3 et B1

Les configurations électroniques utilisées par nos composés dans tous les calculs sont illustrées dans le Tableau (3.1).

Tableau (3.1) : La configuration électronique des éléments étudiés

matériaux	Numéro atomique Z	Configuration électronique	Electronégativité
Ge	32	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	2.01
Zn	30	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	1.65
Se	34	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$	2.48
Cu	29	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$	1.9
Br	35	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	2.96
Ga	31	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$	1.81
As	33	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$	2.18

Dans l'étape qui suit, nous allons présenter le résultat des paramètres structuraux pour les composés, Ge, GaAs, ZnSe, et CuBr à savoir le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie de cohésion dans les deux phases étudiées.

c) Variation de l'énergie en fonction de volume

Nous présentons sur les figures (3.7), (3.8), (3.9), (3.10) la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases (ZB) et NaCl des composées (Ge, GaAs, ZnSe, CuBr), calculées par l'approximation GGA-PBE. A partir de ces figures (3.7), (3.8), (3.9), (3.10) nous remarquons que la phase la plus stable pour notre monocristallin Ge ainsi que pour nos binaires est celle du Zinc-blende (B3).

En ajustant les points d'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [10] donnée par :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{(B'-1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (3.1)$$

On obtient le paramètre de maille (a) et le module de compression (B) ainsi que la première dérivée du module de compression (B').

où :

E : l'énergie totale,

E_0 : l'énergie de l'état fondamental,

B : le module de compression,

B' : la dérivée première du module de compression,

V : le volume de la maille

V_0 : le volume initial de la maille.

Les tableaux suivants (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) résument les propriétés globales de nos composés obtenus en utilisant l'approximation PBE. Celles-ci sont comparées à celles déjà prédites par des études *ab-initio* et expérimentales antérieures. Au vu de ces tableaux, nous constatons que nos valeurs calculées du paramètre du réseau sont légèrement différentes de celles déterminées expérimentalement, cela est dû à l'utilisation de l'approximation PBE, chose habituellement observée dans les calculs *ab-initio*. Cependant, nos paramètres structuraux semblent raisonnables par rapport à d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature [8-9]. Notons que le composé GaAs a les valeurs les plus élevées du module de compressibilité dans les deux phases étudiées. Il est donc considéré comme le plus dur parmi les composées considérées dans ce travail. Malgré l'existence de nombreux travaux théoriques [4-11] consacrés aux propriétés structurales et de transition de phase du composé **Germanium** dans leurs phases cubiques (Diamant (B3) et NaCl (B1)), il existe peu de données expérimentales [3] relatives à ce composé dans ces phases, hormis quelques résultats qu'on peut trouver dans la référence [4].

- Cas du Ge

Tableau (3.2) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés Ge pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

matériaux	paramètre	nos calculs	théories	exprt
Ge Diamant (B3) F43m (#216)	a (Å)	5.76	5.627 ^a , 5.657 ^b 5.626 ^c , 5.658 ^d , 5.66 ^e , 5.64 ^f	-
	B (GPa)	59.02	71.72 ^a , 71.4 ^f , 68.9 ^b	-
	B' (GPa)	4.81	5.02 ^a , 4.11 ^f	-
	E.coh (eV/cell)	-0.04.10 ⁻⁵	-	-
Ge NaCl (B1) Fm-3m(#225)	a (Å)	5.41	-	-
	B (GPa)	67.63	-	-
	B' (GPa)	4.69	-	-
	E _{coh} (eV/cell)	-1.28.10 ⁻²	-	-

^aRéf. [11]; ^bRéf. [4]; ^cRéf. [12]; ^dRéf. [13]; ^eRéf. [14]; ^fRéf. [15]

- Cas du GaAs

Tableau (3.3) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés GaAs pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

matériaux	paramètre	nos calculs	Théories	exprt
GaAs zinc blende (B3) F43m (#216)	a (Å)	4.73	5.653 ^a , 5.58 ^b , 5.76 ^b , 5.66 ^b , 5.7337 ^c , 5.7173 ^c , 5.56 ^f , 5.648 ^g , 5.61 ^c , 5.58 ^d , 5.567 ^d	5.653 ^h
	B (GPa)	60.32	64.08 ^e , 68.29 ^e , 79.75 ^f 76.03 ^g , 74 ^c , 75.2 ^d , 78.1 ^d	75.7 ^h
	B' (GPa)	4.84	6.23 ^e , 5.91 ^e , 3.9 ^f , 4.6 ^c	4 ^h
	E _{coh} (eV/cell)	-3.08.10 ⁻¹	-	-
GaAs NaCl (B1) Fm-3m(#225)	a (Å)	4.51	5.3606 ^e , 5.3434 ^e , 5.28 ^f , 5.31 ^g , 5.31 ^g , 5.23 ^d , 5.208 ^d	-
	B (GPa)	70.94	76.62 ^e , 80.92 ^e , 69.95 ^f , 95.63 ^g , 90.1 ^d , 95.1 ^d	-
	B' (GPa)	4.80	4.09 ^e , 4.53 ^e , 4.87 ^f , 4.05 ^g	-
	E _{coh} (eV/cell)	-2.84.10 ⁻¹	-	-

^aRef.[16]; ^bRef.[17](LDA, GGA, HSE); ^cRef.[21]; ^dRef.[8](GGA,LDA); ^eRef.[11](GGa, LDA); ^fRef:[18]; ^gRef:[19]; ^hRef:[20];

- Cas du ZnSe

Tableau (3.4) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés ZnSe pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

matériaux	paramètre	nos calculs	théories	exprt
ZnSe zinc blende (B3) F43m (#216)	a (Å)	5.73	5.6676 ^a , 5.59 ^b , 5.544 ^d ; 5.635 ^f , 5.608 ^g , 5.59 ^h	5.668 ^c , 5.65 ^e
	B (GPa)	56.57	70 ^b , 72 ^d ; 67 ^f , 74 ^g , 69 ^h	62.5 ^c
	B' (GPa)	4.55	4.02 ^d , 5.0 ^g , 4.47 ^h	-
	E_{coh} (eV/cell)	$-9.08.10^{-1}$	-	-
ZnSe NaCl (B1) Fm-3m(#225)	a (Å)	5.37	-	-
	B (GPa)	70.12	-	-
	B' (GPa)	4.64	-	-
	E_{coh} (eV/cell)	$-8.18.10^{-1}$	-	-

^aRéf.[11]; ^bRéf.[22]; ^cRéf.[23]; ^dRéf.[24]; ^eRéf.[25]; ^fRéf. [67]; ^gRéf.[26] ; ^hRéf.[27]

- Cas du CuBr

Tableau (3.5) : Le paramètre de maille a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' du composés CuBr pour les deux phases (B3) et (B1). Ces derniers sont comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

matériaux	paramètre	nos calculs	théories	exprt
CuBr zinc blende (B3) F43m (#216)	a (Å)	5.72	5.6905 ^a , 5.617 ^b , 5.744 ⁱ (GGA) 5.530 ⁱ (LDA)	5.695 ^c
	B (GPa)	42.83	55.983 ^b , 44 ^g , 34.8 ^h , 43.528 ⁱ (GGA), 66.822 ⁱ (LDA)	36.6 ^c
	B' (GPa)	5.12	5.489 ^b , 4.528 ^g , 10.35 ^h , 5.1 ⁱ (GGA), 4.567 ⁱ (LDA)	4 ^f
	E_{coh} (eV/cell)	$-8.63.10^{-1}$	-7.097 ⁱ (GGA), -8.667 ⁱ (LDA) -6.792 ^k (GGA), -8.275 ^k (LDA)	-5.8 ^j
CuBr NaCl (B1) Fm- 3m(#225)	a (Å)	5.39	5.618 ^b , 5.54 ^d , 5.744 ^e , 5.417 ⁱ (GGA), 5.207 ⁱ (LDA)	5.1701 ^l
	B (GPa)	51.39	61.204 ^b , 63.69 ^d , 46.112 ^e , 51.592 ⁱ (GGA), 78.252 ⁱ (LDA), 86.5 ^d	84 ^f
	B' (GPa)	5.074	5.366 ^b , 4.977 ⁱ (GGA), 5.188 ⁱ (LDA), 6 ^d	-
	E_{coh} (eV/cell)	$-8.10.10^{-1}$	-6.448 ⁱ (LDA), -8.003 ⁱ (LDA),	-

^aRéf. [11]; ^bRef [18]; ^cRéf. [19]; ^d Ref. [20]; ^e Ref. [8]; ^f Ref. [21]; ^g Ref. [28]; ^h Ref. [29]; ⁱRef. [8]; ^jRef.[30]; ^kRef. [8]; ^lRef.[21]

À pression nulle les quatre composés (Ge, GaAs, ZnSe CuBr), sont bien connues comme stables dans la phase Zinc blende. L'utilisation de PBE donne plus ou moins une bonne description des propriétés structurales telles que les paramètres de réseau et le module de compressibilité. Le calcul du module de compressibilité et l'énergie de cohésion pour le CuBr est en accord avec les résultats obtenus par les résultats de la Ref. [8]. Les valeurs du module de compressibilité et de l'énergie de cohésion dans les deux phases B3 et B1, suggèrent que le CuBr est le plus ductile ; donc le plus compressible parmi les 4 composés.

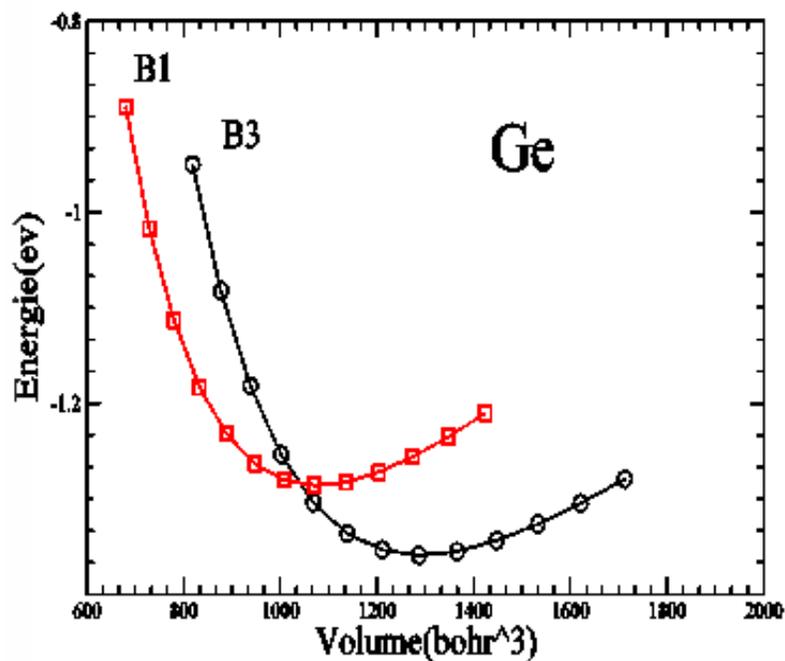


Figure (3.7) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Ge dans ces phases B3 et B1

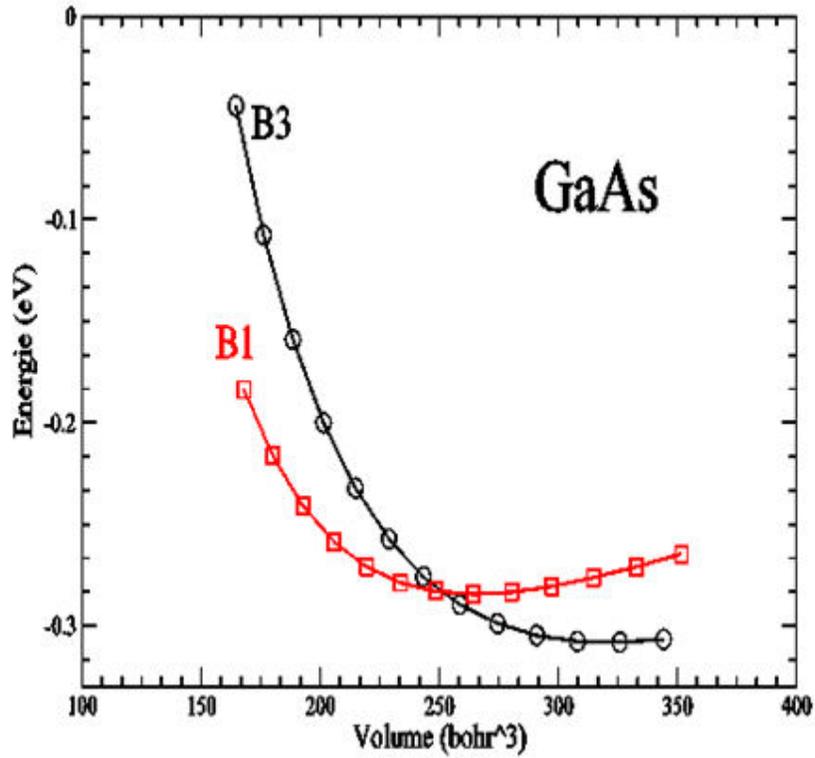


Figure (3.8) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaAs dans ces phases B3 et B1.

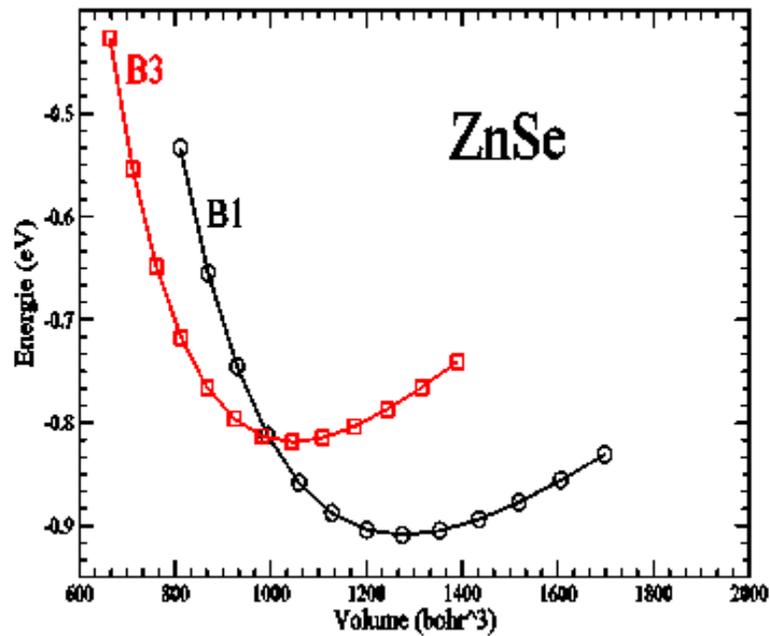


Figure (3.9) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnSe dans ces phases B3 et B1.

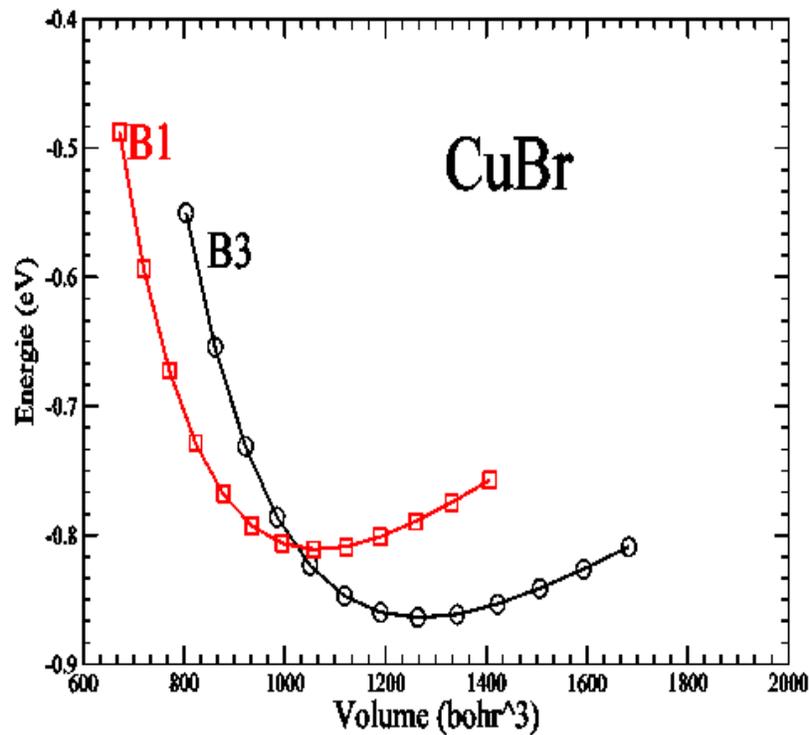


Figure (3.10) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CuBr dans ces phases B3 et B1

d) Structures de bandes des composés (Ge, GaAs, ZnSe et CuBr)

La description la plus significative des surfaces d'énergie s'effectue dans l'espace réciproque dit aussi espace des vecteurs d'ondes k [4]. On simplifie généralement cette description en ne considérant que les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus haute symétrie de cet espace. En se limitant seulement à la première zone de Brillouin, nous représentons sur les figures (3.11), (3.12), (3.13) et (3.14) ses variations pour nos quartes structures et cela, que ce soit dans la phase zinc blende ou dans la phase NaCl.

Nous portons à la connaissance du lecteur que nos calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau calculés dans la section précédente. Le potentiel utilisé est corrigé par l'approximation GGA implémentée [60] dans le code ELK. Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont regroupés dans le tableau (3.6).

Tableau (3.6) : Gaps énergétiques en eV du Ge, GaAs, ZnSe, CuBr dans la structure Zinc-blende

Composé		Nos calculs Eg (eV) MBJ-GGA	Autres calculs théoriques Eg (eV)	Expérience Eg (eV)
Ge	B3	0.67	0,66 ^b	0.7 ^a
	B1	0.38	-	-
ZnSe	B3	2.5533	2.6 ^b , 2.58 ^c , 1.82 ^d , 2.7 ^a , 1.978 ^e (GGA); 2.84 ^e (LDA), 2.76 ^h , 1.58 ⁱ	2.69 ^b , 2.58 ^g
	B1	-0.5892	-	-
GaAs	B3	1.6873	1,42 ^c , 0.98 ^j , 1.02 ^j 1.38 ^j 1.4 ^a	5.64 ⁱ , 1.42 ^j
	B1	-2.8122	-	-
CuBr	B3	1.53643	2.9 ^b , 3.077 ^d , 8.0 ^c , 9.0 ^j , 6.4–8.5 ^l , 7.4– 9.3 ^h , 7.4 ^g , 6.6 ⁱ , 9.81 ^e , 8.06 ^f	3.69 ^k
	B1	-2.8976	-	-

^aRef.[31] ; ^bRef. [17] ; ^cRef.[16]; ^dRef. [11]; ^eRéf.[35]; ^fRef.[8] LDA, ^gRéf.[36]; ^hRéf. [8]; ⁱRéf.[32]; ^jRef.[30]; ^kRef. [33]; ^lRef.[34];

Dans leur phase Zinc-blende, les composés GaAs, ZnSe et CuBr donnent une structure de bande à gap direct située au point $\Gamma(\vec{k} = 0)$. Cependant, leur structures NaCl possède plutôt, un gap indirect plutôt fermé. On ce qui concerne le germanium, quant à lui, il a un gap indirect pour ces deux phases. Nos valeurs des gaps énergétiques semblent en bon accord avec ceux expérimentalement mesurés dans [16-34] ou théoriques calculées dans [15-16]. Dans un premier lieu, il est tout à fait clair que le passage entre phases (B3→B1) de nos composés Ge, GaAs, ZnSe et CuBr donne plutôt une fermeture de gap énergétique.

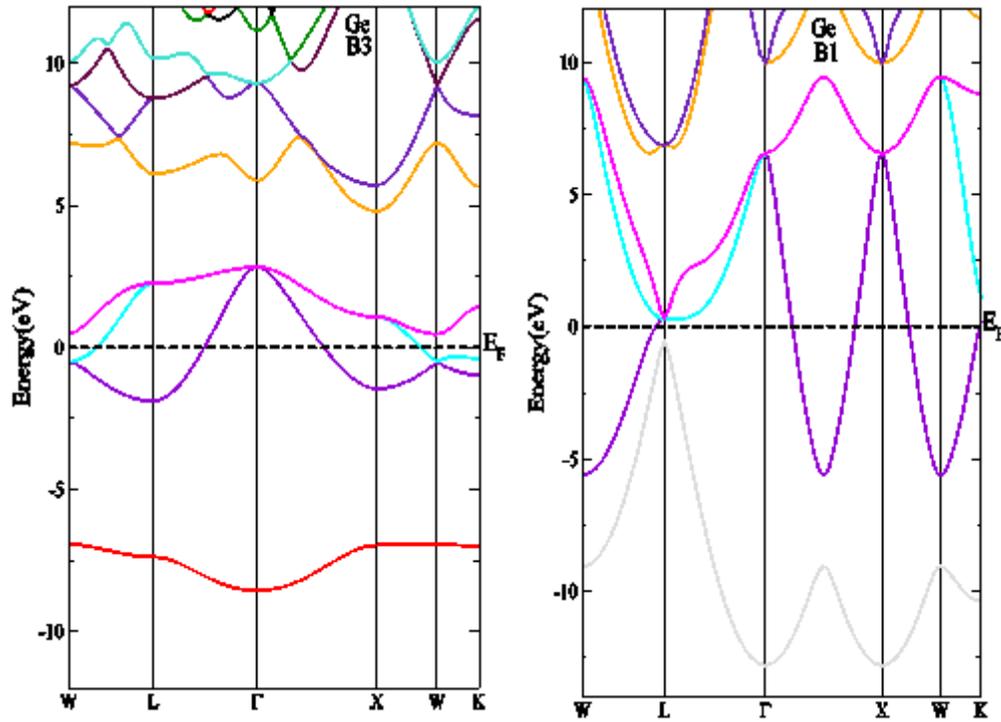


Figure (3.11) : Les structures de bandes du composé **Ge** dans ces phase B3 et B1

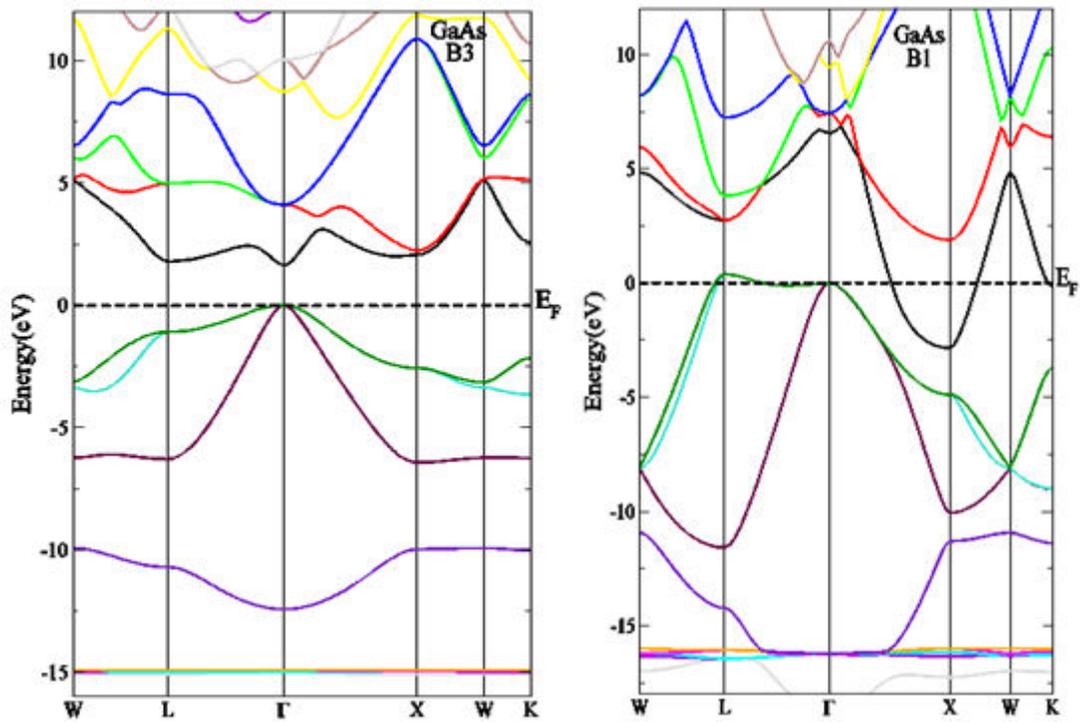


Figure (3.12) : La structure de bandes du composé **GaAs** dans ces phase B3 et B1

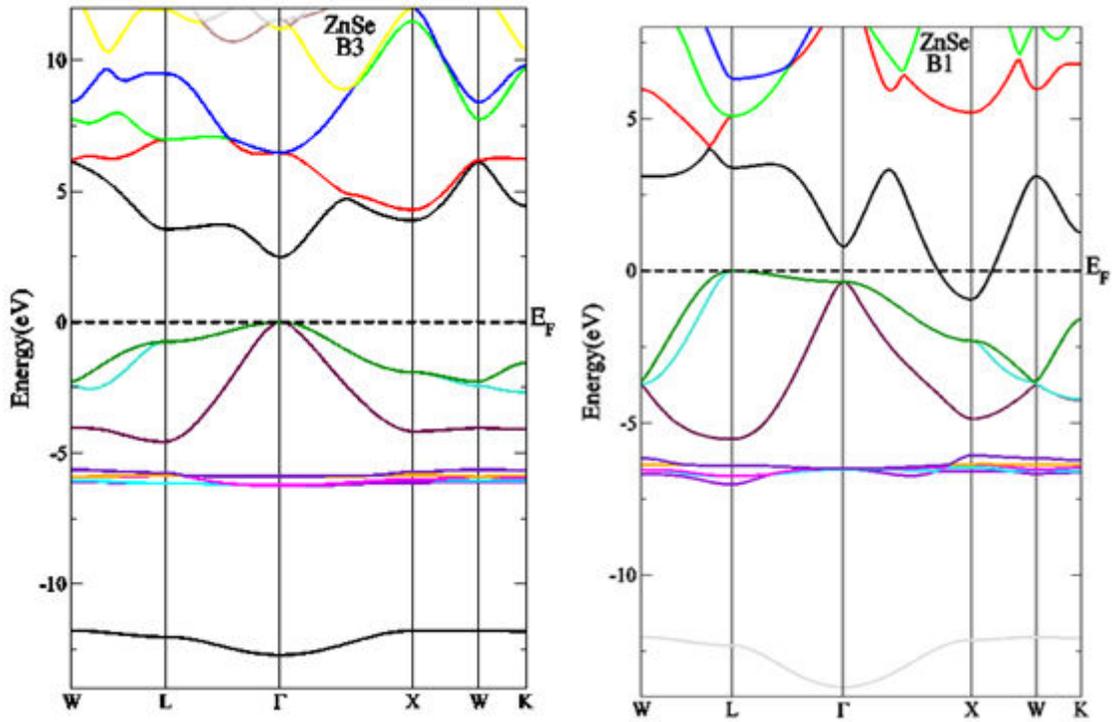


Figure (3.13) : La structure de bandes du composé **ZnSe** dans ces phase B3 et B1

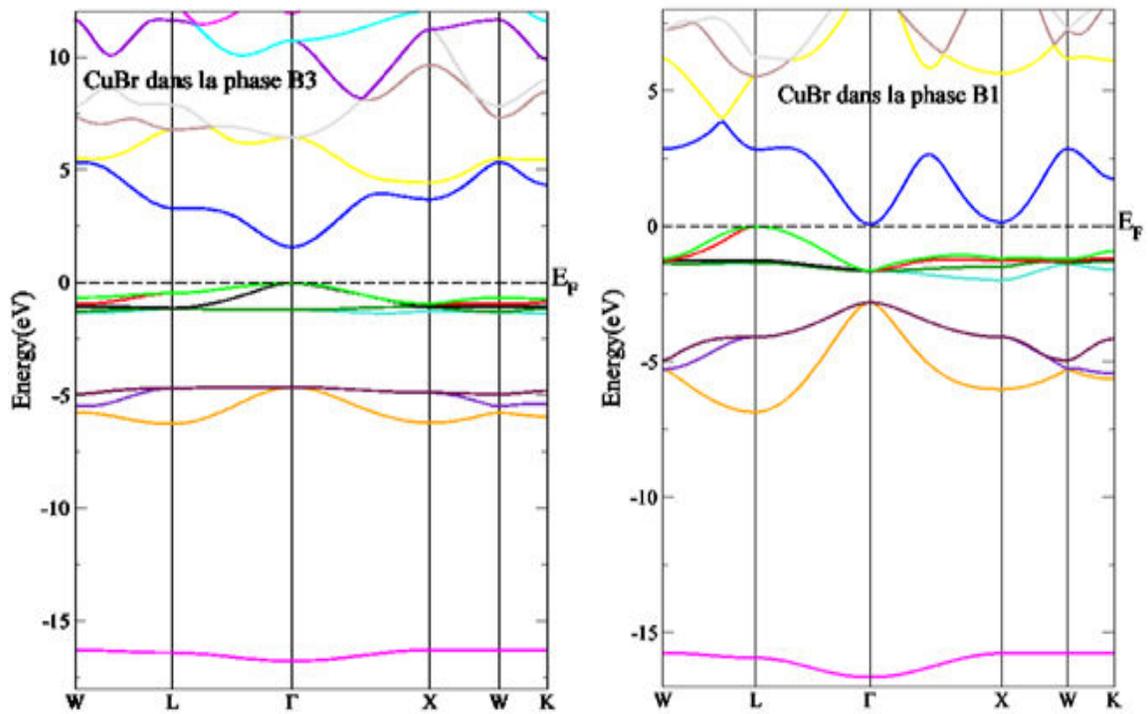


Figure (3.14) : La structure de bandes du composé **CuBr** dans ces phase B3 et B1

3.3. Transition de phase B3-B1

3.3.1. Cas des composés iso-électronique

Pour déterminer les pressions à chaque transition de phase, nous avons calculé pour chaque structure, sa variation d'enthalpie H en fonction de la pression P appliquée. Le tableau (3.7) regroupe les valeurs de la pression de transition (p_t) de B3 \rightarrow B1 calculée pour chacune de nos quatre composés (Ge, GaAs, ZnSe et CuBr). La détermination de la stabilité de ces derniers a été estimée à température $T=0K$, et en évaluent la quantité, $H= E + PV$. Du fait de la différence de la nature chimique de nos composés ; les calculs sont effectués à différentes gammes de pressions : de 0 à 80GPa pour Ge, et ZnSe, de 0 à 100 GPa pour GaAs, et de 0 à 70 GPa pour CuBr. Les résultats sont ainsi montrés sur les Figures (3.15), (3.16), (3.17) et (3.18). Ici, la pression de transition est obtenue lorsque les enthalpies des deux phases (B3 et B1) sont égales ; c'est-à-dire lorsque la condition $\Delta H = 0$ est atteinte. Les valeurs des pressions de transition sont regroupées dans le Tableau (3.7). Il faut noter que, sous l'action d'une pression hydrostatique, les distances inter atomiques de nos composés sont réduites, ce qui entraîne aussi une modification des forces entre atomes et une déviation de l'énergie libre du système étudié. Aussi, il est important de noter, que l'arrangement atomique de nos structures a changé.

Pour le composé ionique CuBr, la pression de transition (B3 \rightarrow B1) est trouvée égale à 8.8468 GPa, ce qui représente une valeur très proche de celle mesurée expérimentalement. La même concordance est observée pour les autres calculs théoriques (pour la comparaison voir le tableau (3.7)).

Tableau (3.7) : Pression de transition entre les deux phases, B3 et B1, pour les composés Ge, GaAs, ZnSe et CuBr

pt (GPa) de(B3 \rightarrow B1)	nos résultats en (GPa)	résultats théoriques en (GPa)	résultats expérimentales en (GPa)
Ge	11.27	-	-
GaAs	14.46	13.46 ^a (GGA), 9.61 ^a (LDA), 16.00 ^b (LDA), 11.70 ^c (LDA), 13.00 ^d (LDA), 10.50 ^e (LDA), 16.30 ^f (GGA), 11.80 ^g ,	(12 \pm 1.50) ⁱ , 17.00 ^j
ZnSe	13.61	18 ^m , 18 ⁿ	13 ^m , 13 ^k , 13 ^l
CuBr	8.84	7.12 ^f , 3.69 ^f 8.0 ^g , 9.81 ^h (GGA), 8.06 ^h (LDA)	7.40 ^o , 9.0 ^v , 8.0 ⁱ , 9.0 ^j , 6.4 ^q (GGA), 8.5 ^q (LDA), 7.4 ^p (GGA), 9.3 ^p (LDA),

^aRef.[11]; ^bRef.[28]; ^cRef.[29];^dRef.[21]; ^eRef.[19]; ^fRef.[18]; ^gRef.[26]; ^hRef.[8]; ⁱRef.[37]; ^jRef.[9]; ^kRef.[38]; ^lRef.[39]; ^mRef.[40]; ⁿRef.[41]; ^oRef.[32]; ^pRef.[21]; ^qRef.[35]; ^rRef.[34].

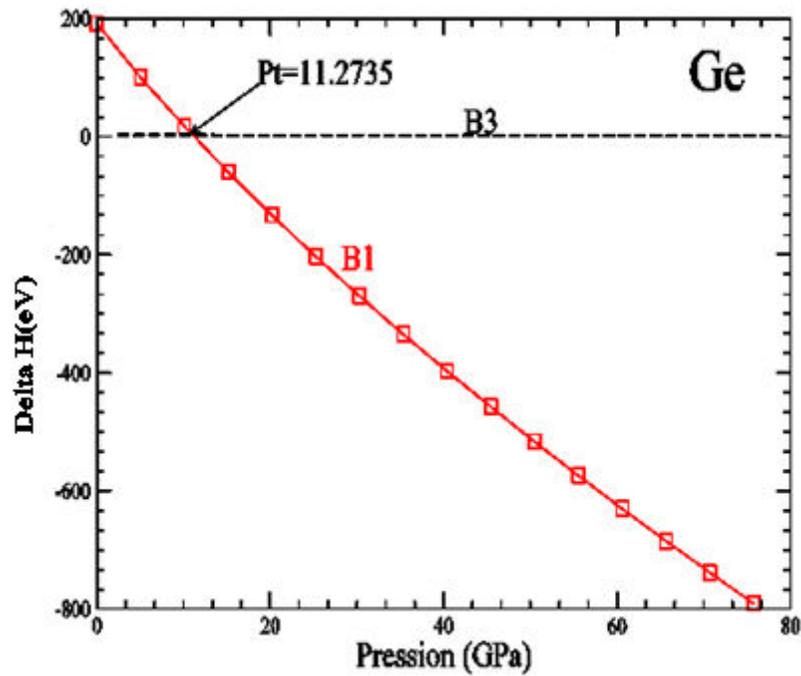


Figure (3.15) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé **Ge** dans les deux phases Zinc-blende et NaCl

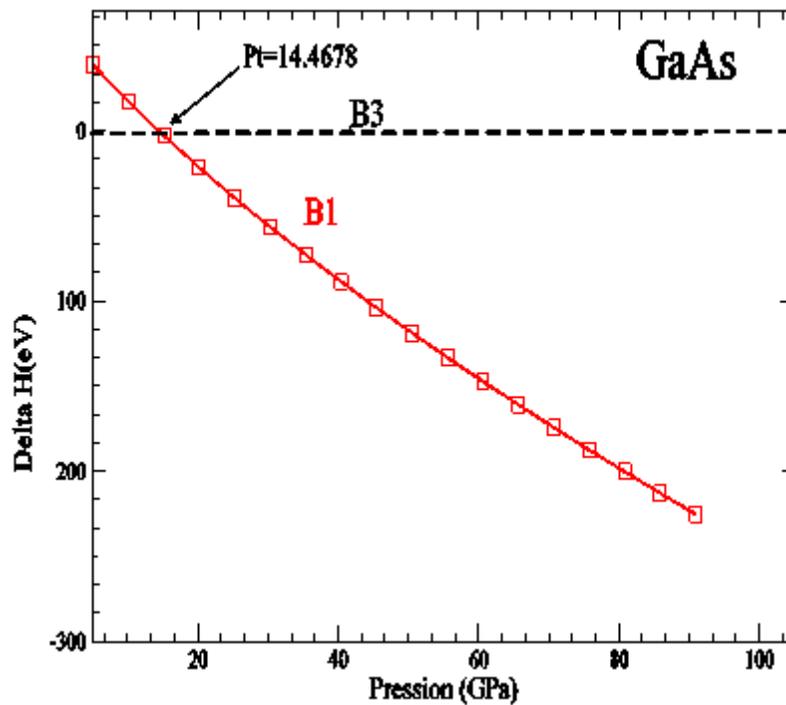


Figure (3.16) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé **GaAs** dans les deux phases Zinc-blende et NaCl

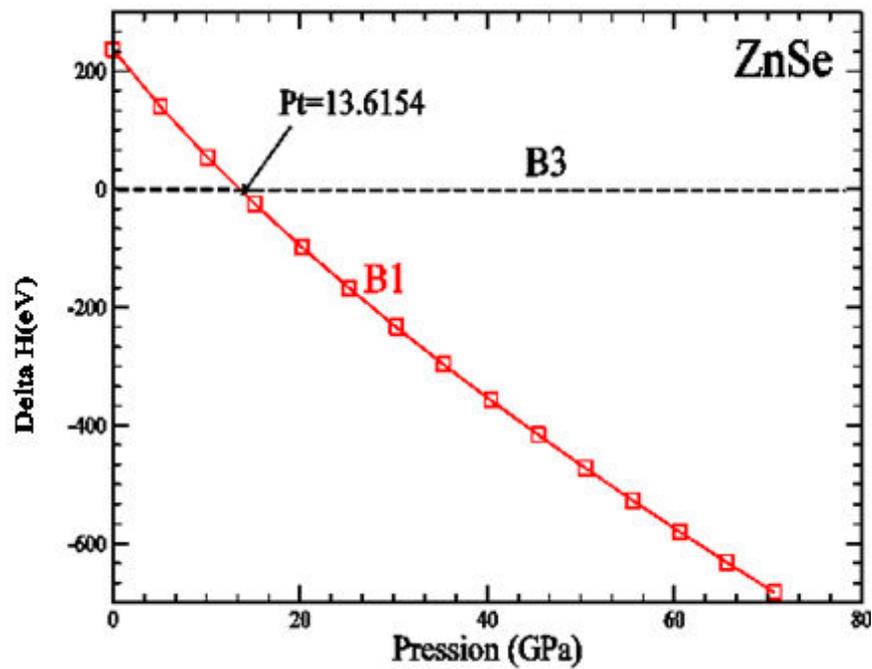


Figure (3.17) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé **ZnSe** dans les deux phases Zinc-blende et NaCl

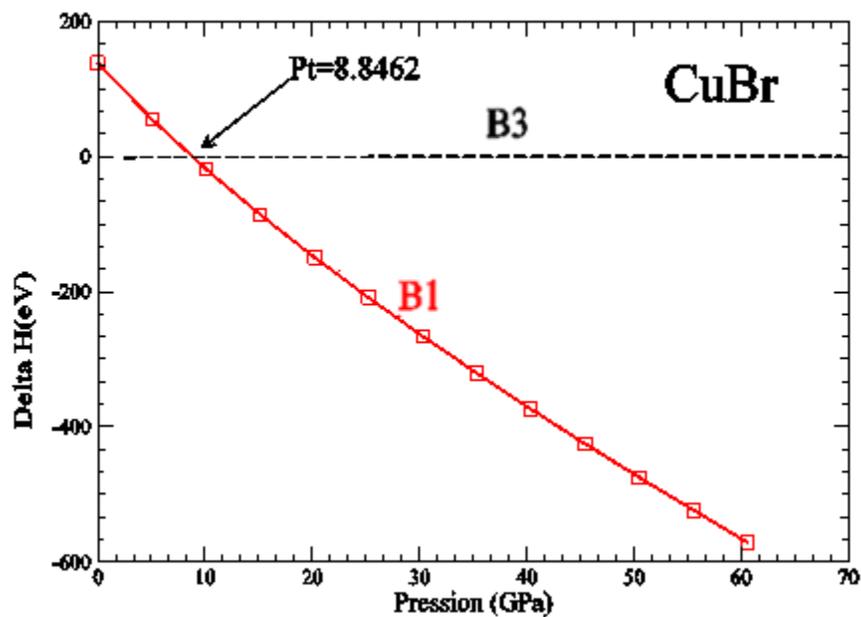


Figure (3.18) : Variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé **CuBr** dans les deux phases Zinc-blende et NaCl.

3.3.2. Cas du composé Chalcopyrite ZnSiP_2

Le ZnSiP_2 est un semi-conducteur ternaire de type $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ se cristallisant dans la structure chalcopyrite [41]. Ces cristaux sont iso-électroniques avec les composés binaires III-V. L'anisotropie de ces propriétés physiques et chimiques rend le ZnSiP_2 un bon candidat pour les applications d'optique non linéaire [42-43].

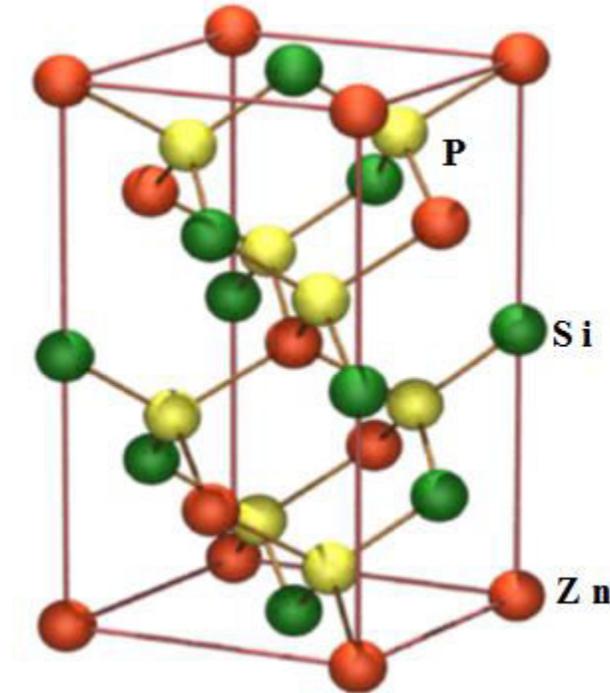


Figure (3.19) : Cellule unitaire du ZnSiP_2 dans sa structure chalcopyrite (groupe d'espace **I-42d**), (les boules en couleur donnent le Zn, en orange, le Si en vert, et le P en jaune).

Les composés de structure de type chalcopyrite constituent une extension naturelle des composés de structure zinc blende (II-VI) et (III-V) dont ils découlent cristallographiquement. Ces matériaux de structure à empilement tétraédrique peuvent être considérés comme des dérivés polycationiques d'un composé monoatomique de la quatrième colonne du tableau périodique de Mandeleïev. Donc, il est tout à fait naturel de penser que ces composées subissent la même transformation structurelle que celle subie par ces parents binaires. Or, du fait de l'alternance des cations, et des modifications structurales qui donnent un déplacement anionique et une compression quadratique (c/a , c et a étant les paramètres des mailles), le mécanisme de transition structurelle n'est pas tout à fait le même que pour les composés de type zinc blende.

Avant de s'intéresser au mécanisme de la transition de phase subie par le ZnSiP_2 , nous allons commencer par étudier ces propriétés électroniques et élastiques avec et sans effet de la pression. Ici, nous visons plutôt à donner une compréhension complète de l'interaction entre les changements structuraux de la cellule unitaire, des profils énergétiques, et de la réorganisation de la liaison chimique que subit le composé ZnSiP_2 sous l'effet d'une pression hydrostatique. Pour cela, nous avons l'intention d'analyser sa réponse à une pression élevée de 100 GPa.

A la pression zéro, le composé ZnSiP_2 a une structure chalcopyrite quadratique centrée sur le corps avec un espace de groupe **I-42d** (#122). Celle-ci est très proche de la sphalérite (zinc blende) avec un arrangement ordonné spécifique de cations Zn et Si accompagné de deux petites distorsions quadratiques résultantes de l'empilement entre les deux sphalérites. Ces distorsions rendent la cellule unitaire quadratique avec l'axe c autour de deux fois l'axe a de la cellule unitaire de type zinc blende. La première de ces distorsions, appelée distorsion quadratique, est représentée par le paramètre $\eta = c/2a$ et la seconde, la distorsion dite tétraédrique, est représentée par le paramètre structural interne u . Ce dernier détermine la position de l'atome P dans son tétraèdre voisin.

L'analyse de la stabilité d'une phase est simple. Il suffit d'étudier sa stabilité dynamique par sa dispersion de fréquence de phonon ou par l'évaluation de la stabilité de ses constantes élastiques. En premier lieu, nous avons choisi de représenter la courbe de dispersion des phonons dans sa phase chalcopyrite. La figure (3.20) donne cette dispersion en fonction des points de haute symétrie de la structure **I-42d**. A première vue, celle-ci ne contient aucun mode de dispersion négatif, signature de sa stabilité dynamique. Il est à noter que la gamme de fréquence de vibrations du ZnSiP_2 est tout à fait en accord avec la typique de 100-500 cm^{-1} pour les composés chalcopyrites. Aussi, du fait que notre cellule unitaire contient huit atomes, la courbe de dispersion montre 24 bandes, avec trois modes acoustiques et 21 optiques. On voit bien que la courbe de dispersion est plutôt large le long de la direction N-X, ce qui suggère la possibilité d'une grande dispersion. De plus, toutes les branches de phonon le long de N-X sont doublement dégénérées tandis que celle le long de la ligne Γ -P sont singulièrement et doublement dégénérées.

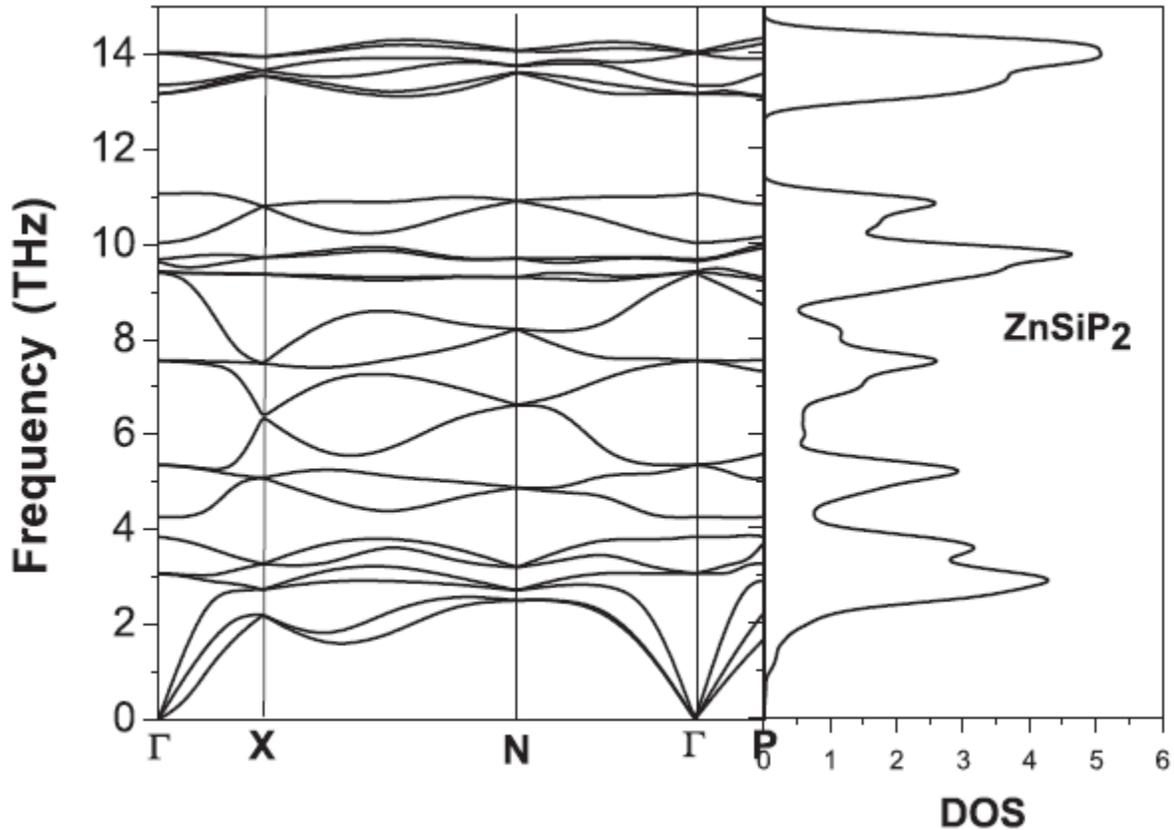


Figure (3. 20) : Représentation du spectre de dispersions de phonons et densité sa à pression nulle du composé ZnSiP_2 dans sa phase chalcopyrite.

Pour regarder l'effet de la pression sur notre chalcopyrite, deux structures ont été étudiées, une structure **I-42d**, et une autre sous la forme de super cellule $2 \times 2 \times 2$ à structure **Fm-3m**. Ce choix est fait dans le but de se rapprocher le plus de l'étude expérimentale faite par Bhadram et *al* [54]. Cette dernière étude menée par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman a montré que le composé ZnSiP_2 subissait à des pressions entre 27-30 GPa une transformation de sa structure cristalline chalcopyrite vers une autre phase désordonnée de type NaCl. Dans ce contexte, et dans le but de modéliser la structure de ZnSiP_2 désordonnée, nous avons considéré en premier lieu une super cellule $2 \times 2 \times 2$ de type NaCl (**Fm-3m**) ordonnée (groupe d'espace # 225) avec des positions 4a et 4b. Ensuite nous avons inclus des atomes (Zn, Si) en positions 4a avec des occupations fractionnaires de 50%. Le nombre total d'atomes en position 4a étant quatre dans la structure ordonnée (NaCl), devient occupée par deux atomes Zn et deux autres Si, conduisant à une structure à occupation atomique désordonnée. Cette structure subit beaucoup de changements lors de

l'application d'une pression hydrostatique. L'optimisation structurale via l'approche ionique incluse par le code VASP donna un nouveau réarrangement des positions atomiques. Pour analyser ce dernier, nous avons utilisé un utilitaire dans le site de symétrie de Bilbao Crystallographic Server [58]. Cela nous a permis de distinguer deux structures : la première structure déformée à basse pression, et la seconde à haute pression plutôt ordonnée. Nous appellerons la première structure **Fm-3m₁** et la deuxième **Fm-3m₂**.

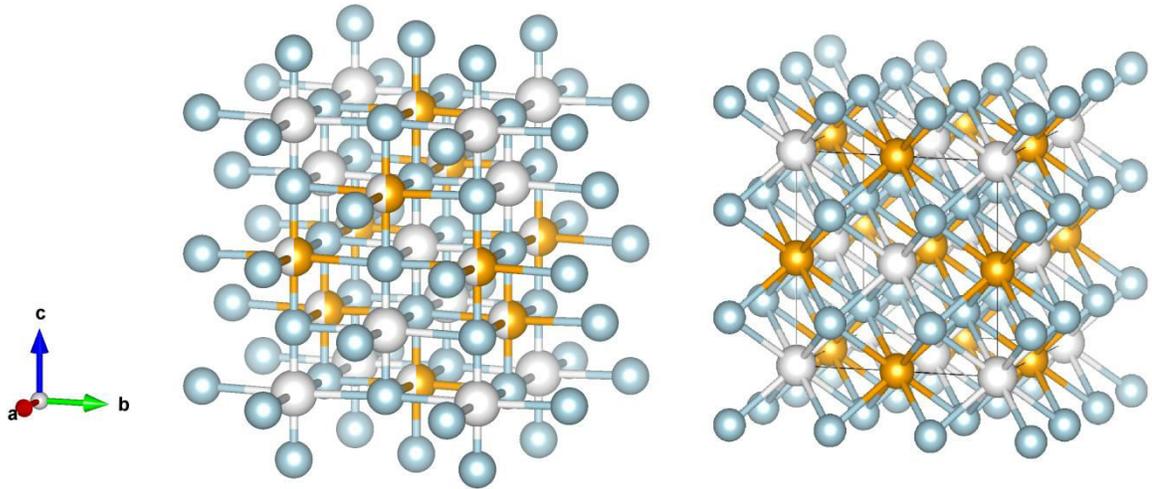


Figure (3. 21) : Structures cristallines du composé ZnSiP₂ dans ces phases désordonnée, à gauche (**Fm-3m₁**), et ordonnée (**Fm-3m₂**) à droite

Tableau (3.8) : Optimisation des paramètres tel que, le module compressibilité et les constantes élastiques des trois phases du ZnSiP₂,

ZnSiP₂ (structure chalcopryrite) I-42d (P= 0 GPa)								
a(A°)	b(A°)	B	C₁₁	C₁₂	C₁₃	C₃₃	C₄₄	C₆₆
5.42, 5.399 ^b , 5.40 ^a , 5.39 ^h	10.53, 10.437 ^b , 10.50 ^a , 10.4 ^h	85.35 79 ^c , 93.10 ^d , 81.93 ^e , 88 ^f , 110 ^g , 95.15 ^h	135.71 136.68 ⁱ	57.10 54.79 ⁱ	63.26 60.79 ⁱ	129.52 133.11 ⁱ	69.34 71.91 ⁱ	66.20 69.63 ⁱ
ZnSiP₂ Fm-3m₁ (P=32.22 GPa)								
4.75	-	176.65 ^a	-	-	-	-	-	-
ZnSiP₂ (structure rocksalt) Fm-3m₂ (P=82 GPa)								
5.45 6.20 ^a		378.48 83 ^a	409.43	363.00 ^a			202.11	

^aRef.[49]; ^b Ref.[50]; ^cRef.[51]; ^dRef.[52]; ^eRef.[53]; ^fRef.[54]; ^gRef.[55]; ^hRef. [48]; ⁱRef.[56]; ^hX-ray data Ref.[57]

Pour déterminer la pression des transitions possibles, nous avons évalué comment la différence entre les enthalpies ΔH des structures change avec la pression. Les séquences polymorphiques que nous avons trouvées sont **I-42d** \rightarrow **Fm-3m₁** pour une pression égale à 32.22 GPa (voir figure (3.22)), et une autre de **I-42d** \rightarrow **Fm-3m₂** pour une pression plus élevée de 82 GPa. Tout en conservant le même groupe d'espace, la structure **Fm-3m₂** montre une certaine différence dans sa coordination. En effet, la structure s'est transformée de la structure désordonnée à polyèdres tétraédriques vers une autre structure ordonnée avec des polyèdres à huit liaisons atomiques (voir les figures (3.21) et (3.22)). Le tableau (3.8) regroupe nos résultats comparés avec ceux de la théorie et de l'expérience. Hormis le fait, que l'étude expérimentale de Bhadram *et al.* prédit que le ZnSiP_2 subit une transition de phase pour une gamme de pression hydrostatique de 27--30 GPa, et que cette structure quadratique passe de la coordination tétraédrique à une autre structure désordonnée avec une coordination octaédrique, aucune autre information supplémentaire n'est accessible. Donc, il est très difficile de faire une comparaison réelle avec cette expérience. En fait, ce désordre à pression égale 32GPa donne à notre composé une certaine distorsion orthorhombique dans les paramètres de réseau.

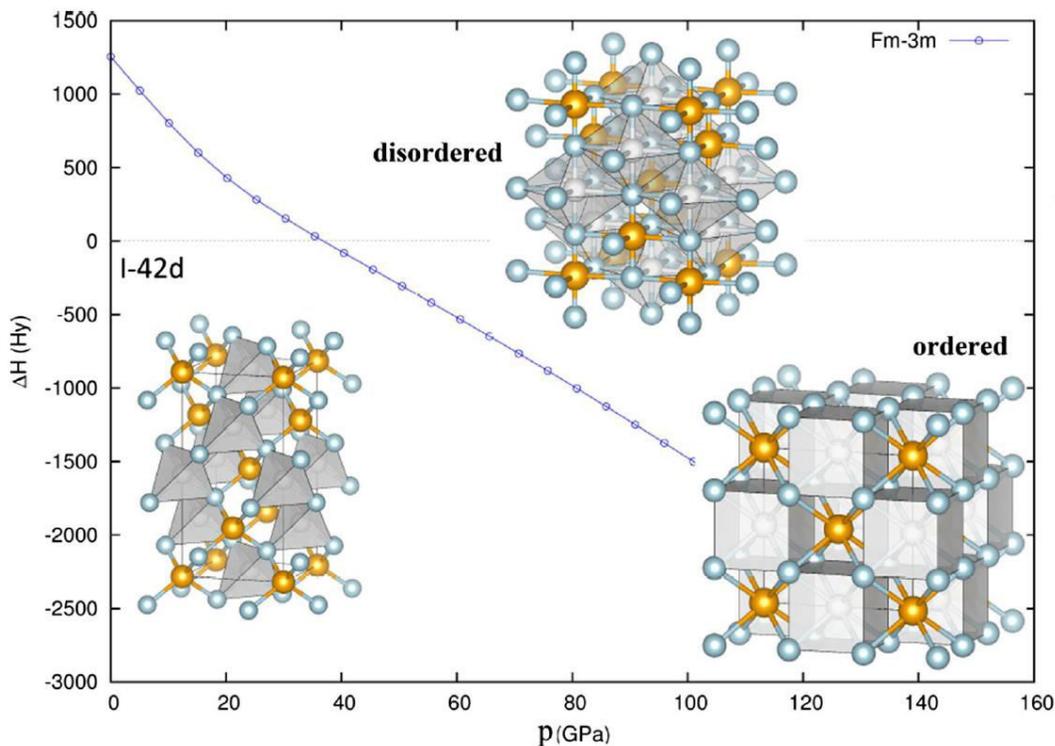


Figure (3. 22) : Différence d'enthalpie en fonction de la pression pour toutes les transitions de phase impliquant des polymorphes du ZnSiP_2 . Les structures cristallographiques avec leurs polyèdres respectifs sont aussi représentées

Pour confirmer la stabilité des structures prédites à des pressions égales 0 GPa, 32.22 GPa et 82 GPa, nous avons choisi cette fois-ci, de calculer leurs constantes élastiques, ce choix s'est imposé du fait que le spectre de dispersion des phonons de la structure NaCl était impossible à obtenir avec les moyens numériques disponibles. Les valeurs de ses constants élastiques monocristallins (C_{ij}) à leurs pressions stables sont regroupées dans le tableau (3.8). Nous remarquons que les valeurs de C_{ij} pour la phase à pression nulle (correspondants à la phase chalcopirite) sont très proches de celles de Arabe et *al.* [46]. On peut estimer la stabilité dynamique du $ZnSiP_2$ par le moyen de critères de Born [59] données par : $C_{11} > |C_{12}|$, $(C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2$, $C_{44} > 0$ et $C_{66} > 0$. Celles-ci confirment clairement la stabilité de notre composé. D'autre part et pour la structure ordonnée $Fm-3m_2$ à une pression égale 82 GPa, la stabilité mécanique nécessite des constantes élastiques satisfaisant les critères de stabilité d'un composé cubique [59] bien connus par : $C_{11} > |C_{12}|$; $C_{11} + 2 \times C_{12} > 0$ and $C_{44} > 0$. Ces dernières étant satisfaites, on peut confirmer l'existence de la structure ordonnée avec le groupe d'espace $Fm-3m_2$. Toutefois, en raison de la nature déformée et désordonnée de la structure $Fm-3m_1$ (occupation désordonnée des sites de cations), nous n'avons pas pu confirmer sa stabilité, le calcul des constantes élastiques n'a pas convergé. Cela est dû au fait, de la non possibilité de fixer correctement la position atomique lors des tests de convergences SCF. En fait, la phase à 32 GPa nécessite un calcul par dynamique moléculaire à température non nulle avec des centaines d'atomes, ce qu'est, malheureusement, pas autorisé dans les calculs *ab initio* à température à zéro absolue.

On constate aussi que les valeurs de C_{11} et C_{33} sont supérieures d'environ deux fois à celles de C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . Cette propriété est plutôt liée à la résistance au cisaillement ; ce qui indique une grande résistance de la structure $ZnSiP_2$ dans sa phase chalcopirite à la compression en cisaillement. On peut aussi voir cela en analysant le tableau (3.8) Le $ZnSiP_2$ présente aussi un comportement élastique pseudo cubique car les rapports $C_{11} / C_{33} = 1.03$, $C_{12} / C_{13} = 0.91$ et $C_{44} / C_{66} = 1.03$. Par conséquent, une légère anisotropie élastique à la fois en compression et en cisaillement caractérise la phase de la chalcopirite $ZnSiP_2$.

- Etude des propriétés électroniques

La structure de bandes du composé $ZnSiP_2$ a été calculée pour les deux phases chalcopirite et rocksalt (NaCl) selon les axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. La valeur calculée du gap est de 2.07eV; en très bon accord avec celle prédit expérimentalement (voir le

tableau (3.9)) Il est bien montré l'application de la pression hydrostatique entraine des variations plutôt remarquables dans la valeur du gap énergétique. En fait, en plus de la transformation structurelle, il y'a aussi une transformation électronique de la phase semi-conductrice à la phase métallique.

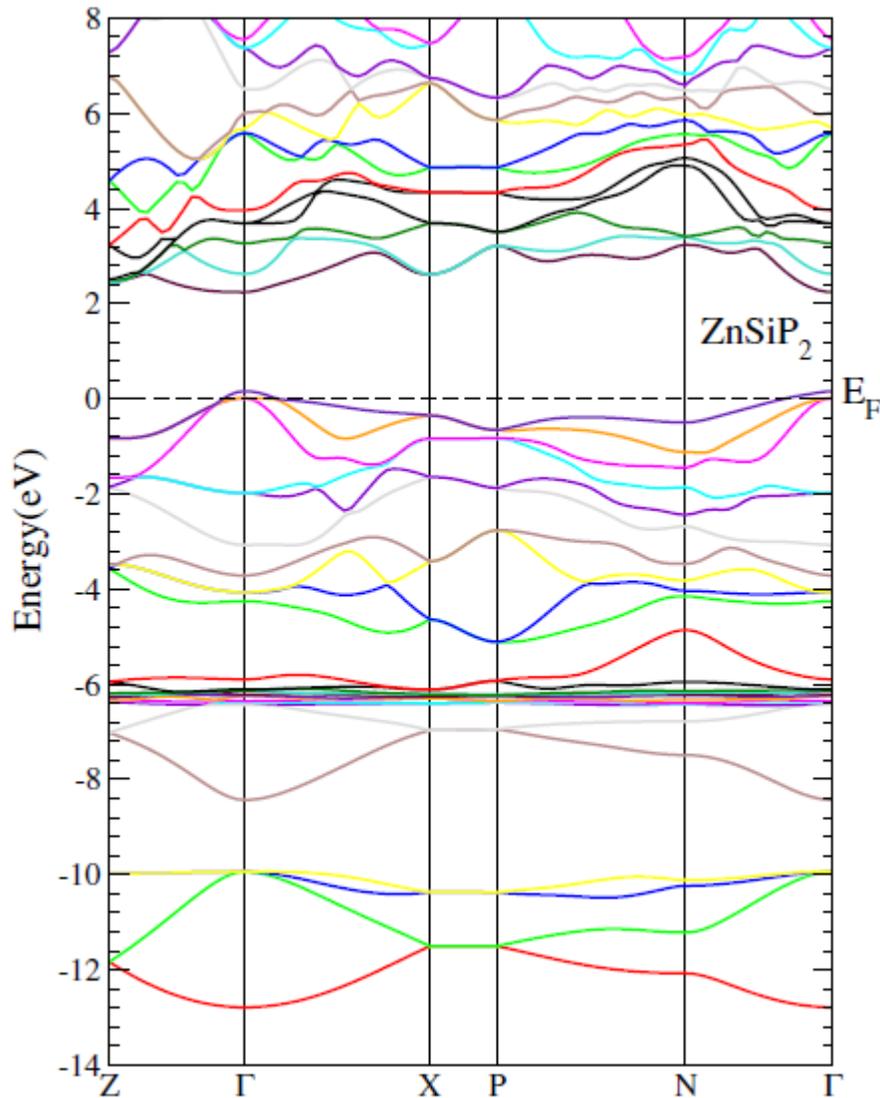


Figure (3.23) : Structure de bandes calculée dans l'approche MBJ-GGA du composé ZnSiP₂ dans sa phase chalcopryrite.

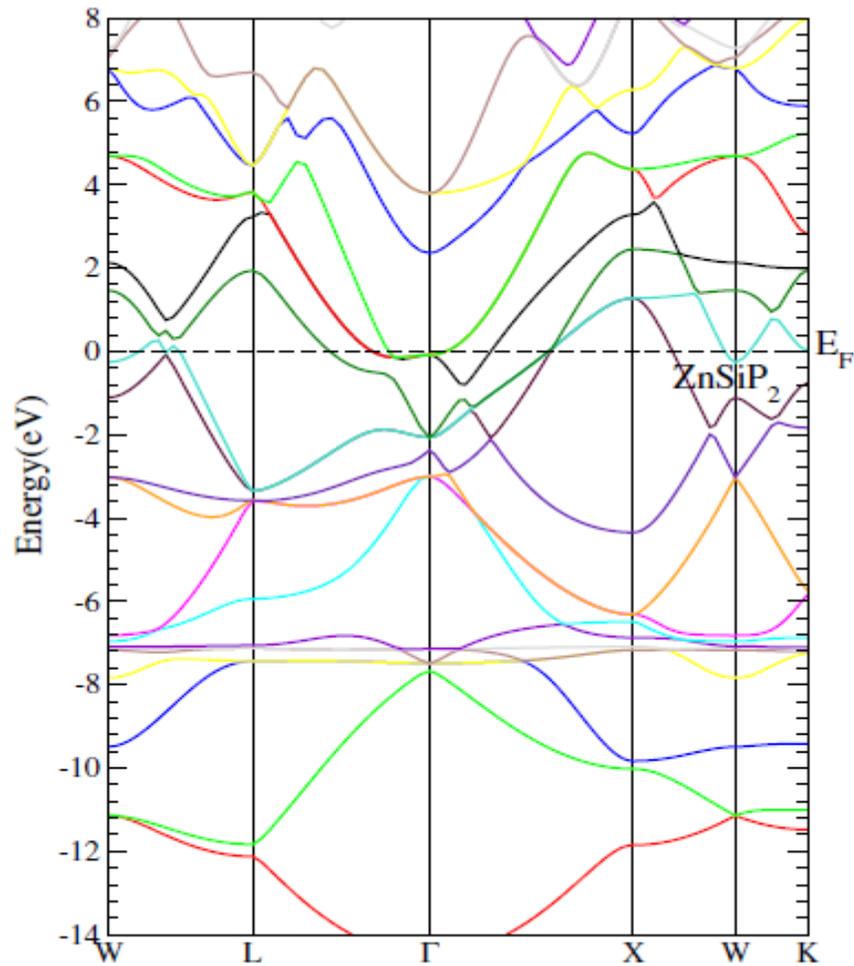


Figure (3. 24) : Structure de bandes calculée dans l'approche MBJ-GGA du composé ZnSiP_2 dans sa phase NaCl.

Tableau (3.9) : Energie de bande interdite (gap) calculée pour le composé chalcopyrite comparée avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Le composé chalcopyrite	E_g (eV)
ZnSiP_2	2.07, 1.19 ^a , 2.1 ^b , 2.07 ^c

Theor.^a[74]; Exprt.^b[75]; Exprt.^c[76]

3.4. Calcul du chemin de transition via l'approche martensitique

3.4.1. Cas des composés iso électroniques (CuBr, ZnSe, GaAs et Ge)

Pour calculer le chemin de transition de nos composés iso électroniques via une approche martensitique, nous avons choisi de commencer par analyser les structures de nos composés parents. Pour cela, une préparation de tous les paramètres de la simulation est essentielle. Ici S_1 présentera la structure cristalline zinc blende (B3) avec $Z_1=4$ et S_2 , la structure cristalline NaCl (B1) avec $Z_1=4$, toutes les deux optimisées à la pression de transition (p_t). Les symétries des groupes d'espace sont respectivement $G_1= F-43m$ et $G_2= Fm-3m$. Ayant fait ses preuves, nous avons choisi le sous-groupe Imm_2 comme un sous-réseau hypothétique reliant les deux réseaux initiaux de notre transition. En fait, le sous-groupe Imm_2 est plutôt considéré comme un bon choix, du fait que sa barrière d'activation énergétique est inférieure à celle du sous-groupe $R3m$ proposée par Stokes et Hatch [61]. L'état intermédiaire choisi est caractérisé par une paire de sous-groupes isomorphes communs (H_1, H_2) tels que $G_1 > H_1$ et $G_2 > H_2$ ou $F-43m > Imm_2$ et $Fm-3m > Imm_2$. Les paires de matrices de transformation $(P, p)_1, (P, p)_2$ pour $G_1 \rightarrow H_1$ et $G_2 \rightarrow H_2$, sont donc comme suite $(P, p)_1 = \{-1/2a + 1/2c, 1/2a + 1/2c, b\}$ et $(P, p)_2 = \{1/2a + 1/2b, c, 1/2a - 1/2b\}$. Notons que les nouveaux paramètres du réseau de la structure Imm_2 doivent satisfaire la condition $(a, b, c)_{H_1} = (a, b, c)_{G_1}P_1$; $(a, b, c)_{H_2} = (a, b, c)_{G_2}P_2$. Cette condition sur la structure limite les matrices de transformation qui définissent la déformation du réseau et des déplacements atomiques possibles reliant les deux phases terminales. L'évaluation de la déformation de notre structure de simulation est optimisée pour minimiser l'ampleur des déformations locales sur les atomes. Comme exemple, les deux structures initiale et finale pour le binaire GaAs sont résumées dans les tableaux suivants :

Tableau (3.10) : choix de la coordination de G et des split des positions de Wyckoff des deux structures initiale et finale, cas du binaire GaAs

Le chemin	AT	Coordination en G_1	$WP(G_1)$	$WP(H_1)$
$F - 43m > Imm_2$	Ga1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	2a(0,0,z)
	As1	(1/4,1/4,1/4)	4c(1/4,1/4,1/4)	2b(0,1/2,z)

Le chemin	AT	Coordination en G_1	$WP(G_2)$	$WP(H_2)$
$F - 3m > Imm_2$	Ga1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	2a(0,0,z)
	As1	(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)	2b(0,1/2,z)

Et les paramètres de réseau déformés des deux structures après transformation sont donnés par le tableau (3.11) suivant :

Tableau (3.11) : paramètres de réseau déformés des deux structures après transformations $G_1 \rightarrow H_1$ et $G_2 \rightarrow H_2$

Cellules unitaires ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) dans G1 et G2	Cellules unitaires ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) dans G1 et G2
Dans G1 : 3.974 3.974 3.974 90 90 90	Dans H1 : 2.8100 2.8100 3.974 90 90 90
Dans G2 : 3.684 3.684 3.684 90 90 90	Dans H2 : 2.6050 3.6840 2.6050 90 90 90

Une définition pratique du degré de distorsion en réseau est décrite ici par le paramètre S (Schmahl WW, 1990 Z. Kristall., 191 23-38), et est considérée comme la déformation spontanée (racine carrée de la somme des valeurs propres au carré du tenseur de déformation) divisée par trois. Le paramètre S doit être inférieur à la tolérance initiale de la déformation. Pour cette transformation

$$S = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \eta_i^2} = 0.1547, \eta \text{ étant le tenseur de Lagrange des déformations déjà défini au chapitre 1.}$$

1. La cellule unitaire de la structure intermédiaire est donnée par le tableau (3.12) :

Tableau (3.12) : Cellule unitaire des structures intermédiaires S_1 et S_2

WP		Atome	Coordonnées dans S1	Atome	Coordonnées dans S2
2a	(0,0,z)	Ga1	(0.000000 0.000000,0.000000)	Ga1	(0.000000 0.000000,0.000000)
2b	(0,1/2,z)	As1	(0.000000, 0.500000,0.250000)	As1	(0.000000 0.500000,0.000000)

Ici, l'atome du galium (Ga) occupe le site 2a(0; 0; z), $z_{Ga} = 0$ dans les deux structures (S_1 et S_2). Tandis que l'atome de l'arsenic (As) occupe le site 2b(0; 1/2; z) avec un $z_{As} = 1/4$ dans la structure B3 et un $z_{As} = 0$ dans celle du B1. Le mécanisme de la transition de phase via la cellule unitaire commune en Imm_2 , peut être ainsi surveillé par la coordonnée z_{As} . Le consensus est que la cellule orthorhombique de la symétrie Imm_2 fournit le mécanisme de transition adéquat pour la

transformation B3→B1. Dans cette cellule commune, le nombre d'unités de formule est de deux (cela veut dire que la multiplicité se double de 2 à 4). À présent, nous avons quatre degrés de liberté : les trois paramètres de réseau (a , b , c) et la coordonnée z de l'un des atomes qui passe de 0.25 (B3) à 0.50 (B1). Par conséquent, z est la coordonnée de transformation naturelle pour ce chemin. Pour déterminer la trajectoire de la transition de phase à la pression p_t , nous commençons avec la structure d'équilibre Imm_2 en (B3) à pression fixe. A chaque étape, nous mettons à jour la valeur de z_{As} de 0.25 à 1 et nous optimisons les trois paramètres cellulaires (volume, c/a , b/a) tout en gardant les coordonnées des autres atomes fixes. Etant donné que le déplacement maximal a une tolérance $\Delta_{tol} = 0.99350$, le pas du z_{As} est choisi égal à 0.01 dans notre simulation.

Les profils de l'énergie--position atomique du mécanisme de la transition reconstructive B3 →B1 de composés iso électroniques CuBr, ZnSe, GaAs et Ge à leurs pressions de transitions respectives sont représentés sur les figures (3.25), (3.26), (3.27) et (3.28), où l'énergie est représentée en fonction de l'évolution de la coordonnée de l'anion. Vingt-six valeurs de z ont été considérées. La forme assez symétrique des profils juge que nos profils sont plutôt lisses et consistants. Globalement, l'état d'activation ou de transformation apparaît autour de la coordonnée $z_{anion} = 0.16$. La barrière d'activation calculée pour les composés CuBr, ZnSe, GaAs et Ge donne des valeurs respectives de 7.78, 31.84, 60.79 et 61.75 kJ/mol (plus basses que 100 kJ/mol).

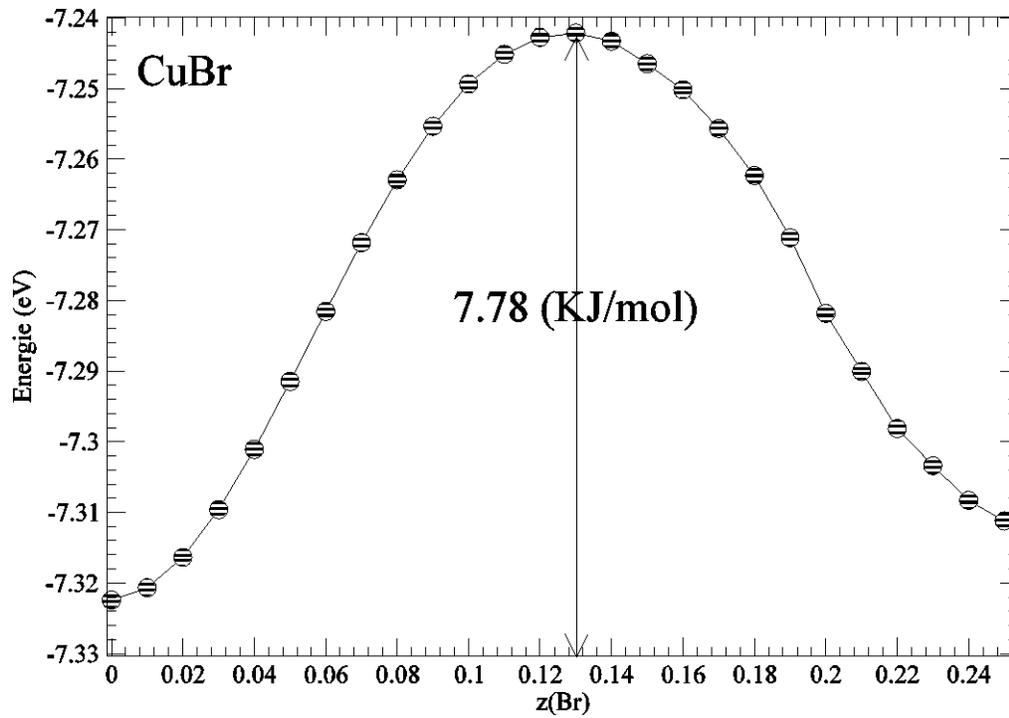


Figure (3.25) : Profile énergie--position atomique du composé CuBr

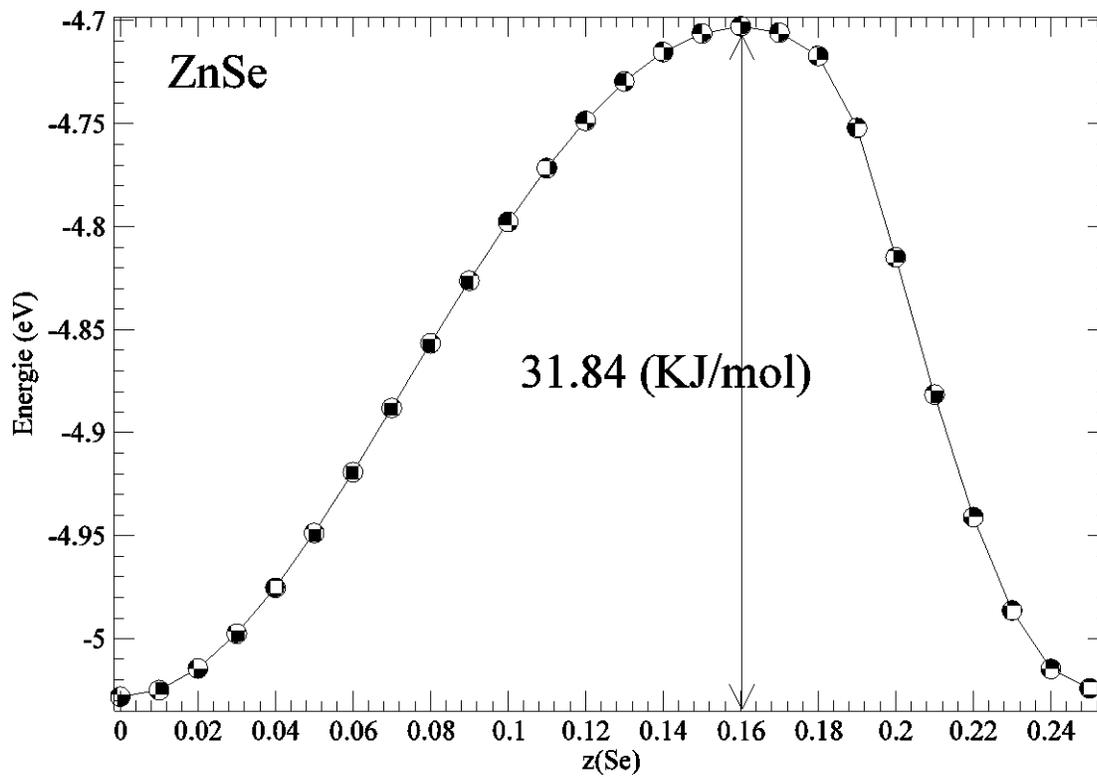


Figure (3.26) : Profile énergie--position atomique du composé ZnSe

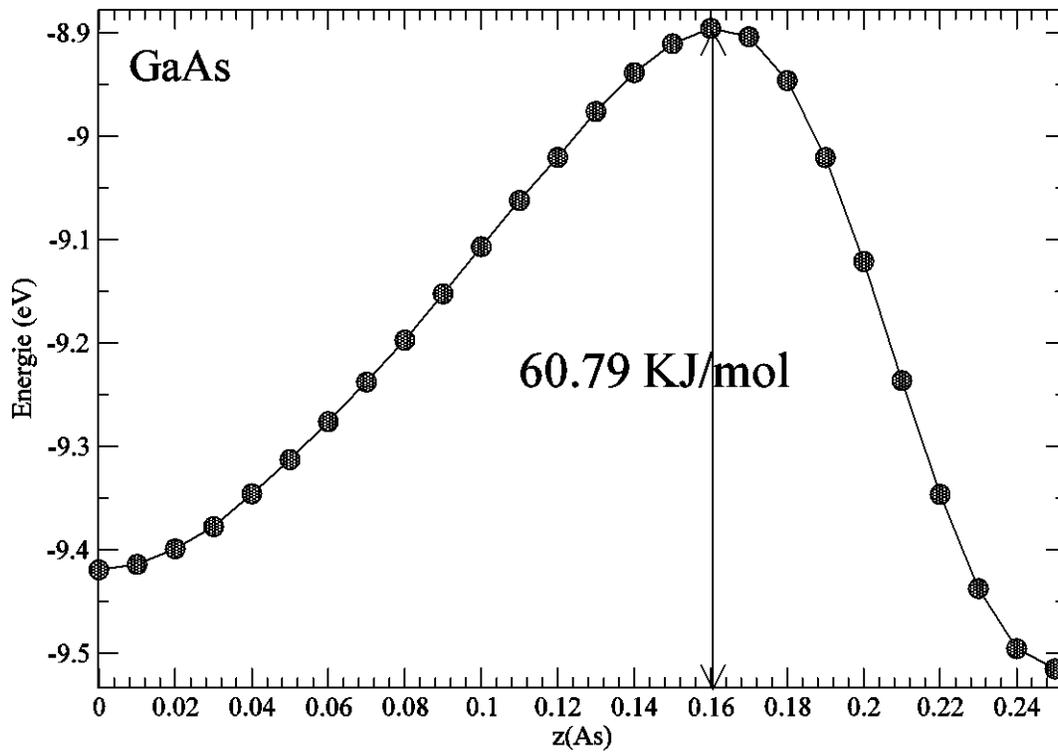


Figure (3.27) : Profile énergie--position atomique du composé GaAs

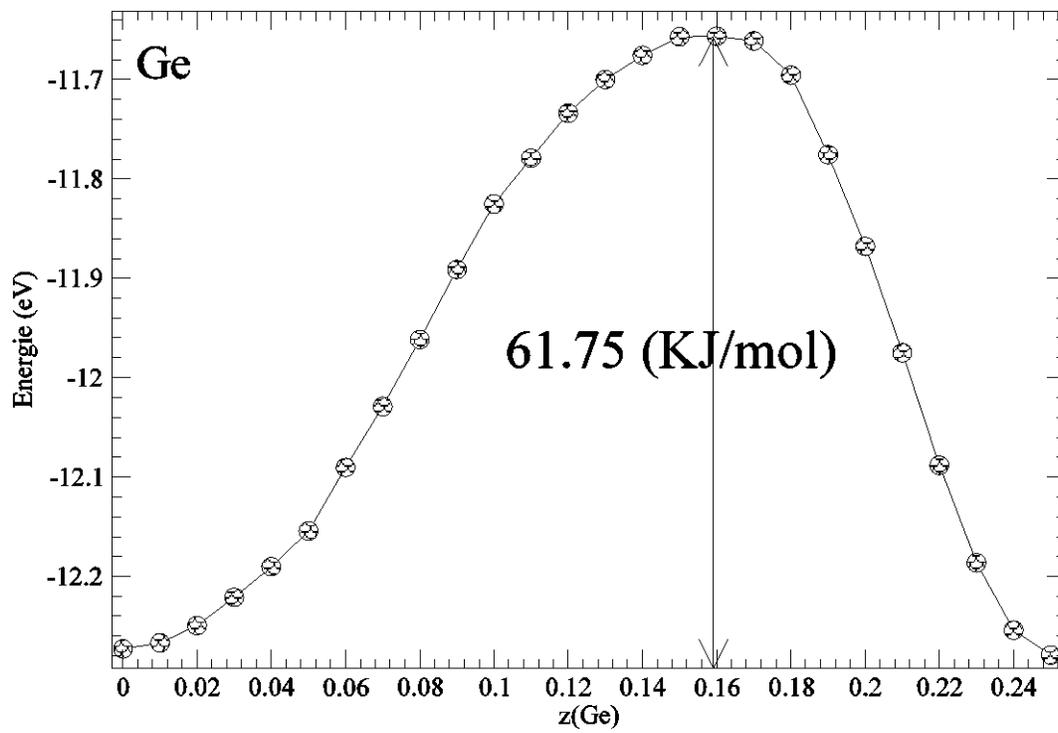


Figure (3.28) : Profile énergie--position atomique du composé monoatomique Ge

a. Aspect Energétique

Avec l'augmentation du nombre de liaisons de 4 à 6, il y a une division du noyau externe (outer core) des cations dans la phase B1 par rapport à celle de B3. L'émergence de nouvelles liaisons peut être observée autour de $z=0.16$.

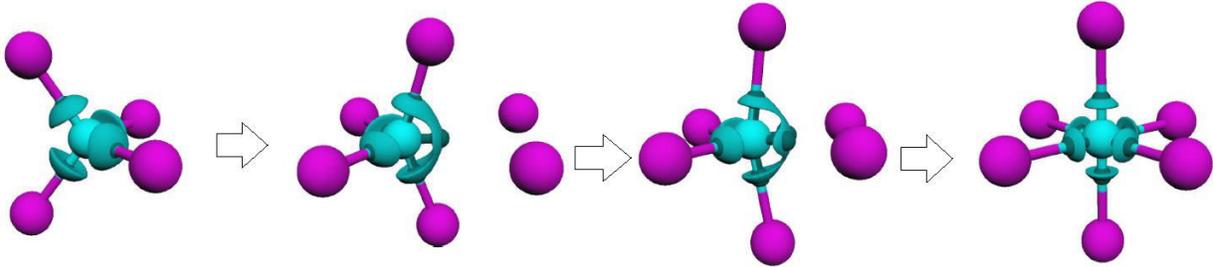


Figure (3.29) : Schématisation des changements structuraux le long de la transition B3 → B1.

Le nouveau bassin de la liaison est le résultat du fractionnement du bassin de la liaison axiale. Conduisant à la formation de nouvelles liaisons le long de la liaison équatoriale. Une nouvelle liaison se forme le long d'une ligne qui relie l'anion avec le cation. Les transitions avec les changements de liaison chimique sont caractérisées par l'apparition de nouvelles fonctionnalités électroniques dans le solide. La métallisation est un exemple typique. Nos barrières d'activation calculées via l'approche martensitique montrent bien que le composé ionique CuBr a besoin d'une très petite énergie pour passer de l'état semi-conducteur ionique à l'état métallique (B1), tandis que cette énergie augmente avec l'augmentation du caractère covalent. Le ZnSe à besoin de 31.84 (KJ/mol), le GaAs de 60.79 (KJ/mol) et enfin le composé covalent (Ge) de 61.75 (KJ/mol).

3.4.2. Cas du composé ZnSiP₂

Dans la partie précédente, nous avons présenté une procédure basée sur le déplacement d'un seul anion le long du chemin de transition de composés à simple structure. Dans ce qui suit, nous allons aborder un problème beaucoup plus ardu. En effet cette fois-ci on doit déplacer plusieurs atomes à la fois et optimiser tous les paramètres structuraux. Il nous faut donc trouver un sous-groupe commun à nos deux structures parents (I-42d) et (Fm-3m₂). La structure (Fm-3m₁) étant désordonnée d'un point de vue d'occupation atomique, ne permet pas la recherche de sous-groupe commun stable.

Regardons de près nos structures parents. Ici les paramètres structuraux optimisés doivent être réécrites en format BCS. Dans cette forme, la structure est transformée dans une base du groupe d'espace de symétrie le plus bas, et cela, en prenant soin de représenter toutes les dissociations possibles des positions de Wyckoff (WP). Ces dissociations sont calculées lorsque la symétrie est réduite de celle donnée par le groupe G à celle donnée par un groupe H qui est un sous-groupe de G , elles sont calculées via l'utilitaire donnée dans le site <http://www.cryst.ehu.es>.

a) Format BCS de la structure chalcopyrite à la pression de transition

```
122
5.4353 5.4353 10.5450 90.0000 90.0000 90.0000
3
P 1 8d 0.269680 0.250000 0.125000
Si 1 4b 0.000000 0.000000 0.500000
Zn 1 4a 0.000000 0.000000 0.000000
```

b) Format BCS de la structure NaCl ordonnée $Fm-3m_2$ à la pression de transition

```
225
7.4777 7.4777 7.4777 90.0000 90.0000 90.0000
3
P 1 8c 0.250000 0.250000 0.250000
Si 1 4b 0.500000 0.500000 0.500000
Zn 1 4a 0.000000 0.000000 0.000000
```

On voit bien que les dissociations des positions de Wyckoff changent de (8d,4b,4a) à (8c,4b,4a) Donc, les possibilités d'un sous-groupe commun se calcule comme suite :

N	Sous-groupe commun H					Branche $G1>H$			Branche $G2>H$		
	niveau	Symbole HM	P_H	Z_H	ITA	i_1	it_1	ik_1	i_2	it_2	ik_2
1	(2,4)	Cc	m	4	009	4	4	1	48	24	2
2	(2,4)	C2	2	4	005	4	4	1	48	24	2
3	(3.5)	P1	1	2	001	8	8	1	96	48	2

En éliminant la possibilité du choix du sous-groupe primitive P1 qui est trop coûteux à simuler numériquement ; les conditions de symétries possibles $(a, b, c)_{H1} = (a, b, c)_{G1} P1$

$(a, b, c)_{H_2} = (a, b, c)_{G_2} P_2$ pour les deux autres sous groupes donnent ainsi les trajectoires suivantes :

Pour le sous-groupe monoclinique Cc

	Branche	(P,p)	Matrice de transformation
G₁>H₁	I-42d>Cc (index 4)	-a-b+1/8, a-b+3/8, 1/2a+1/2b+1/2c	[-1 1 1/2] [1/8] [-1 -1 1/2] [3/8] [0 0 1/2] [0]
G₂>H₂	Fm-3m>Cc (index 48)	b, c, a+1/4	[0 0 1] [0] [1 0 0] [0] [0 1 0] [1/4]

Pour le sous-groupe monoclinique C2

	Branche	(P,p)	Matrice de transformation
G₁>H₁	I-42d>C2 (index 4)	-a-b, c+1/2, b+3/8	[-1 0 0] [0] [-1 0 1] [1/2] [0 1 0] [3/8]
G₂>H₂	Fm-3m>C2 (index 48)	-b, c, -a	[0 0 -1] [0] [-1 0 0] [0] [0 1 0] [0]

Et les dislocations des positions de Wyckoff associée à chaque sous-groupe sont donc :

Pour le sous-groupe C2

	AT	Coordonnées dans G ₁	WP(G ₁)	WP(H ₁)
I-42d>C2	P1	(0.26968, 1/4, 1/8)	8d(x, 1/4, 1/8)	4c(x,y,z) 4c(x,y,z)
	Si1	(0.0, 1/2)	4b(0,0, 1/2)	2a(0,y,0)2b(0,y, 1/2)
	Zn1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	2a(0,y,0)2b(0,y, 1/2)

	AT	Coordonnées dans G ₁	WP(G ₁)	WP(H ₁)
Fm-3m>C2	P1	(1/4, 1/4, 1/4)	8c(1/4, 1/4, 1/4)	4c(x,y,z) 4c(x,y,z)
	Si1	(1/2, 1/2, 1/2)	4b(1/2, 1/2, 1/2)	2b(0,y, 1/2)2a(0,y,0)
	Zn1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	2a(0,y,0)2b(0,y, 1/2)

Et pour le sous-groupe Cc

	AT	Coordonnées dans G ₁	WP(G ₁)	WP(H ₁)
I-42d>Cc	P1	(0.26968,1/4,1/8)	8d(x,1/4, 1/8)	4a(x,y,z) 4a(x,y,z)
	Si1	(0.0,1/2)	4b(0,0,1/2)	4a(x,y,z)
	Zn1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	4a(x,y,z)

	AT	Coordonnées dans G ₁	WP(G ₁)	WP(H ₁)
Fm-3m>Cc	P1	(1/4,1/4,1/4)	8c(1/4,1/4, 1/4)	4a(x,y,z) 4a(x,y,z)
	Si1	(1/2,1/2,1/2)	4b(1/2,1/2,1/2)	4a(x,y,z)
	Zn1	(0,0,0)	4a(0,0,0)	4a(x,y,z)

Même si la transformation $h = \begin{pmatrix} a. a \\ b. b \\ c. c \\ 2b. c \\ 2a. c \\ 2a. b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 \\ b^2 \\ c^2 \\ 2bc \cos(\alpha) \\ 2ac \cos(\beta) \\ 2ab \cos(\gamma) \end{pmatrix}$ pour le choix du C2 semble simple,

le degré de distorsion du réseau $S = 0.666042$ est supérieur à 0.5 (voir chapitre 1). Ce qui élimine systématiquement ce choix.

La distance métrique étant automatiquement calculée ; le tenseur métrique G et les transformations H pour une notre cellule unitaire a, b, c peut-être à présent représenté par un point h dans un espace à six dimensions :

G₁: 5.0043 5.0043 9.7214 90.0000 90.0000 90.0000

H₁: 7.0771 7.0771 6.0123 90 126.05 90.00

et

G₂: 5.74273 5.74273 5.74273 90.0000 90.0000 90.0000

H₂: 5.7417 5.7427 8.1200 90 134.99 90.00

Le degré de déformation ou de distorsion du réseau est trouvé égal à $S = 0.1882 \text{ \AA}$, avec un déplacement maximal de tolérance de $\Delta_{\text{tol}} = 1.97810$. Par conséquent ; les déplacements autorisés sont donné dans le tableau (3.13) suivant :

Tableau (3.13) : Les déplacements atomiques et les positions de Wyckoff occupées

WP	Atome	Déplacements atomiques			
		u_x	u_y	u_z	$ u $
4a (x, y, z)	P1	-0.1195	0.1195	0.0000	1.1960
4a (x, y, z)	P1_2	-0.1305	0.1305	0.0000	1.3061
4a (x, y, z)	Si1	-0.2500	-0.1250	0.0000	1.9781
4a (x, y, z)	Zn1	-0.2500	-0.1250	0.0000	1.9781

Ici, la transformation des matrices (P, p)₁ pour (I-42d) à (Cc) et de (P, p)₂ pour (Fm-3m₂) requiert une contrainte $\{-c, a+b, 1/2a - 1/2b + 1/2c\}$ et $\{-1/2a - b - 1/2c, 1/2a - 1/2c, 2a + 2b + 2c\}$, c'est à dire une transformation de tous les paramètres de réseau et des positions de quatre atomes (P1, P2, Si1 et Zn1) dans les directions x et y . La simulation du profil d'énergie enthalpique du mécanisme $4 \rightarrow 8$ est montré sur la Figure (3.30) où l'enthalpie H est représentée par rapport aux images optimisées. La barrière d'enthalpie de la transformation calculée pour cette transformation est trouvée égale à 91.661 kJ/mol. Les états de transition (TS³) pour les transformations se trouvent à l'image numéro (11) (voir figure (3.31)).

³ Transition state (TS)

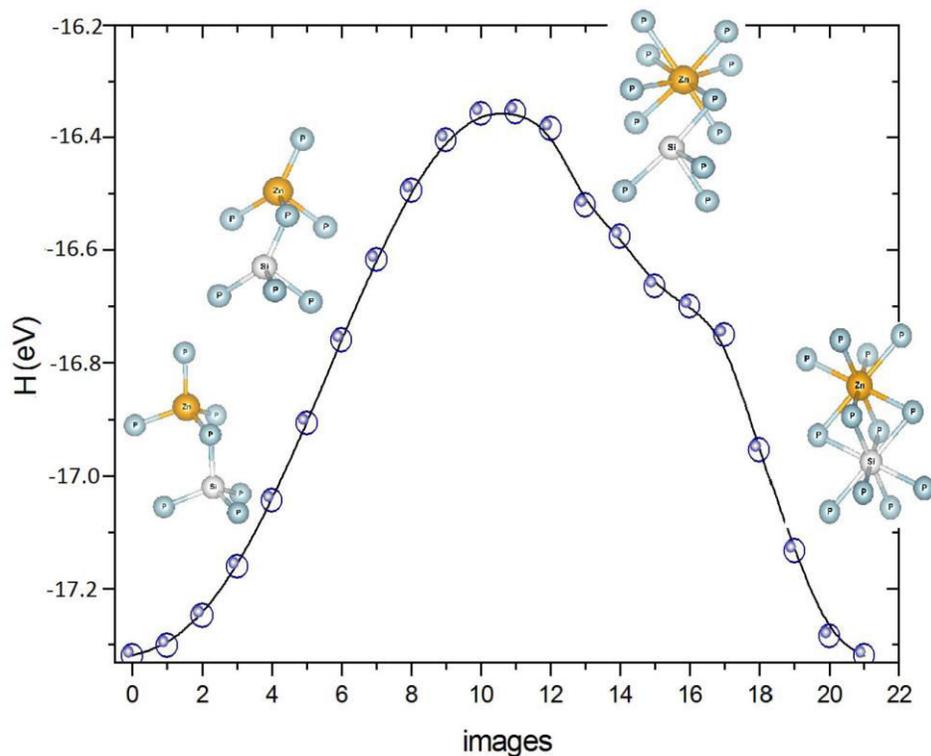


Figure (3.30) : Profil de énergie-enthalpie du mécanisme **I-42d** → **Fm-3m₂**

3.4.2.1. Analyse topologique de la transition **I-42d** → **Fm-3m₂**

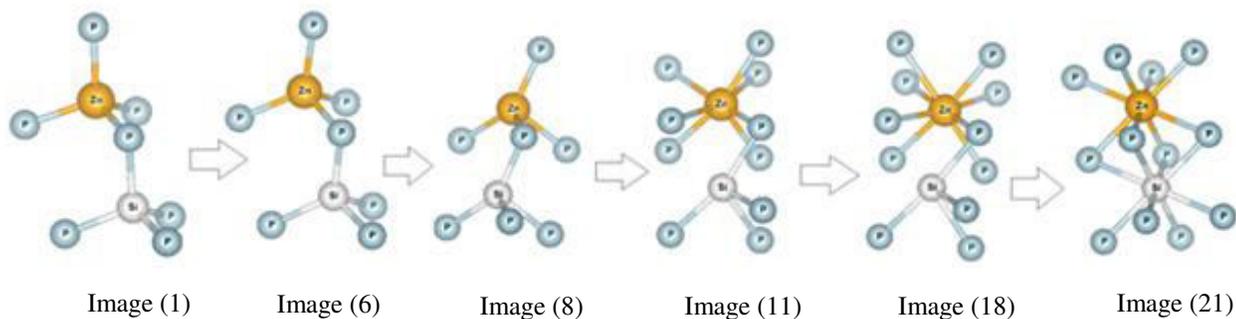


Figure (3.31) : Schématisation des changements sur les polyèdres ZnP_4 et SiP_4 le long du chemin de transition décrit par le sous-groupe Cc.

Pour pouvoir suivre les changements de liaisons chimiques de $4 \rightarrow 8$ (voir figure (3.31)), nous avons d'abord mesuré la progression des distances atomiques le long du chemin choisi par le sous-groupe Cc. Sur la figure (3.32), nous donnons la variation des liaisons Zn-P et Si-P en fonction du changement d'images optimisées des structures intermédiaires. On peut remarquer sur la partie

droite de la figure (3.32) que l'atome Zn (indexé Zn2) est entouré de quatre atomes P (marqué comme P6, P2, P4 et P7) tandis que le Si (étiqueté comme Si1) est entouré, quant à lui, de quatre atomes P (étiquetés comme P5, P1, P4 et P7). Ici, le rapport c/a voit sa valeur augmenter de 0.85 à 1.42 le long des 22 images⁴ de notre transformation. Ainsi, nous discuterons nos résultats en fonction de ces images d'évolution. Les unités tétraédriques ZnP_4 et SiP_4 montrent quatre distances différentes : $Zn2-P5 = Zn2-P4$, $Zn2-P6$, $Zn2-P2$ et $Zn2-P8 = Zn2-P5 = Zn2-P3 = Zn2-P1$, où les premiers trois unités montrent une petite dilatation de 0.32 Å. Tandis que, la distance $Zn2-P8$ se réduit drastiquement à une valeur de 1.55 Å. En fait, l'unité ZnP_8 est formée en premier lieu à la structure TS. Celle-ci correspondant au point de la barrière d'activation (image numéro 11) ; là où la liaison $Zn2-P8$ subit un changement brutal. L'angle $P6-Zn2-P2$ est affecté et s'ouvre de $67,778^\circ$, alors que celui du $P6-Zn2-P7$ est fermé par une valeur de $38,437^\circ$. L'analyse des figures (3.32)b et (1.32)c confirme que l'évolution des liaisons Si-P le long du trajet Cc est comparable aux Zn-P; la seule différence est que le l'unité SiP_8 n'est formée qu'au stade final et non à la structure TS. Le changement dans les distances et les angles à travers la transformation 4-8 est une conséquence des changements simultanés dans les deux paramètres du réseau et des positions atomiques.

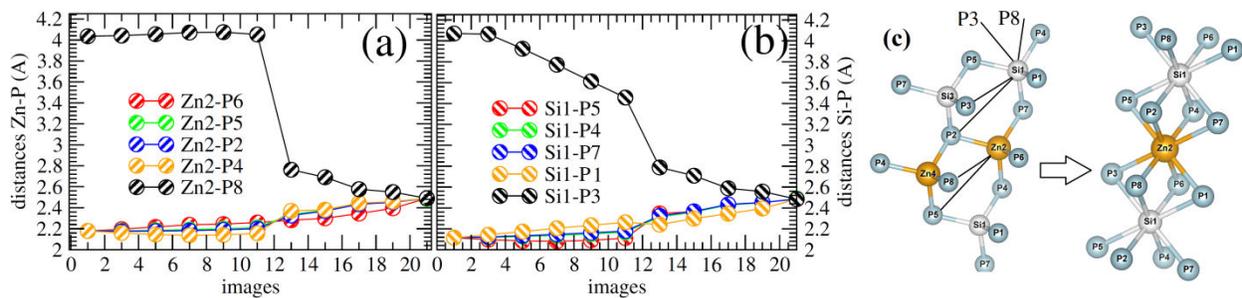


Figure (3.32) : Evolution des distances des liaisons (a) Zn-P et (b) Si-P le long des images intermédiaires du trajet Cc. (c) Représentation des changements polyédriques le long de la transformation Cc.

⁴ Ces images représentent la structure relaxée le long du chemin Cc

3.4.2.2. Analyse microscopique du chemin de transition

A. Approche par la théorie QTAIM

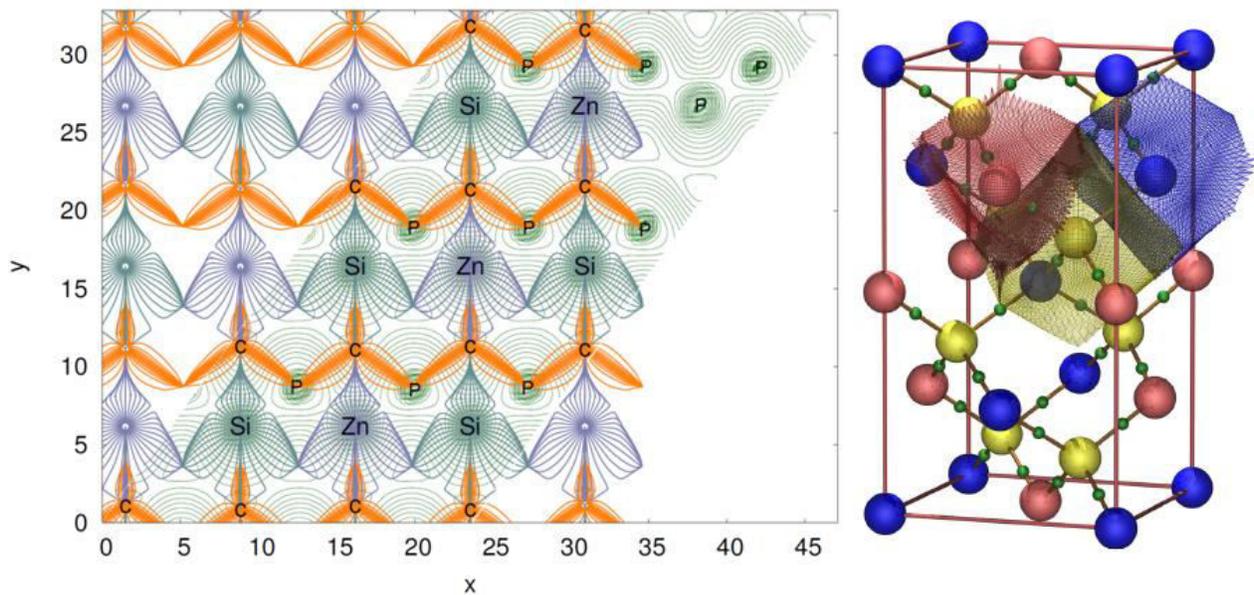


Figure (3.33) : à gauche, l'analyse topologique de la densité électronique ρ du composé ZnSiP_2 , le plan choisit est le (110), à droite sa représentation tridimensionnelle, la représentation 3D montre bien des bassins atomiques en 3 couleurs celle du Zn en bleu, du Si en rouge et du P en jaune, les boues en vert sont les point BCP

L'analyse topologique des densités électroniques des atomes et des molécules développée 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 (voir figure (3.33)). La détermination de ces surfaces est réalisée par la localisation de la position et le type des points de gradient zéro, les points critiques, et les lignes de champ qui les relient. Des points critiques sont associés à chaque bassin d'attraction dont les lignes de champ partagent la fin ou le début de ces points critiques. Ainsi un noyau sera identifié comme le centre de son bassin atomique. Alors, un ensemble de points critiques se dessinent sur la topologie de la densité ρ . Le but ultime de la théorie des atomes dans les molécules peut être décrit comme la géométrisation des systèmes moléculaires ou du cristal, selon la condition fondamentale de sous-systèmes distincts avec une quantité bien définie. L'observation visuelle de ces sous-systèmes et leurs relations spatiales, fournit des informations précieuses, difficiles à obtenir ou à transmettre par d'autres moyens basés sur une simple visualisation de la densité de charge. La précision dans la

représentation des éléments de structure doit être accompagnée par la possibilité de choisir, de souligner ou de minimiser les éléments illustrateur. Pour commencer, essayons de représenter la topologie de la densité électronique du composé quadratique ZnSiP_2 . Pour cela, nous avons calculé la densité d'électrons nécessaires pour mener à bien l'analyse de Bader (voir figure (3.33)). Remarquons que l'analyse de cette figure donna quelques aspects : (a) ici, la périodicité introduit de nouvelles perspectives, à savoir : (b) 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 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. (c) 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 équivalents à des polyèdres convexes dont les points de cage sont leurs sommets, les points de liaison donnent leurs faces, et les points de cycle leurs bords.

Tableau (3.14) : Analyse des liaisons du système : les rayons ioniques (r_1 et r_2) sont donnés en bohr^3 , les angles $R_1\text{-b-R}_2$, (a°), les densités de liaison $\rho(r)$, Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ en e/bohr^3

ZnSiP_2	Atome1	Atome2	r_1	r_2	r_1/r_2	$r_1\text{-B-}r_2$	$\rho(r)(3, -1)$	$\nabla^2\rho(r)$
	P	Zn	2.4658	2.0589	1.1976	178.8981	0.672	0.618
	P	Si	2.6483	1.6415	1.6133	177.7713	0.933	-0.102

L'emplacement et les propriétés des points critiques du composé ZnSiP_2 à pression zéro sont regroupés dans le tableau (3.14). Deux types de liaisons non équivalentes, de point critique (r) et de cage (c) apparaissent. Dans le cas global, un total de 96 points critiques dans la cellule unitaire quadratique apparaissent. Il est à noter que la liaison entre les atomes P et Si est légèrement située plus près de l'atome Zn (2.47 Bohr) que celle de l'atome P avec une distance de 2.65 Bohr. Les chemins de liaisons sont presque droits : ici l'angle entre les chemins de liaison au point critique BCP dévie de moins de 2% d'une ligne droite. On peut voir que la densité électronique aux points critiques de liaison (BCP marqués par des sphères vertes sur la représentation 3D de la topologie) est faible et que la densité d'électrons du Laplacien est proche de zéro, positive dans le cas du BCP de P-Zn, et négative dans le cas du BCP de P-Si. Pour trouver une signification à ces valeurs, nous

devons noter que nous examinons les éléments II-IV-V du tableau des éléments, qui montrent des densités de valence beaucoup plus petites que leurs homologues des rangées supérieures. La valeur négative de $\nabla^2\rho(rc)$ doit être considérée comme la preuve d'un caractère covalent faible mais significatif. Les valeurs réelles de $\rho(rc)$ et $\nabla^2\rho(rc)$ peuvent être utilisées pour déterminer le caractère et l'ordre de la liaison, toutefois, nous manquons de quelques calculs de référence nécessaires pour calibrer une telle relation (la fonction ELF devrait être plus adéquate pour la caractérisation de la nature de liaison). La figure (3.33) montre un écart significatif par rapport à une distribution sphérique de la charge, mais elle montre aussi que la densité électronique n'est pas bien concentrée le long des chemins de liaison. Dans l'ensemble, nous devrions décrire la densité électronique du ZnSiP_2 comme fortement polaire avec un degré significatif de la covalence.

B. Approche par la fonction ELF

En raison de la partition topologique induite par la fonction de la localisation électronique ELF, on peut partager l'espace tridimensionnel des cellules unitaires de nos structures I-42d et Fm-3m₂ en des bassins de localisation associés à des entités chimiques significatives (voir Figures. (3.34)a, (3.34)b). L'emplacement des maxima ELF (attracteurs) et l'analyse de la population ELF pour le ZnSiP_2 que ce soit à pression zéro ou à 82 GPa sont présentés dans le tableau (3.14) et les figures (3.34)c et (3.34)d. 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. Dans cette voie, l'intégration des domaines de localisation ELF peut se faire en fonction des populations des bassins AIM, comme ça on peut avoir une estimation sur la population électronique des liaisons atomiques. La première caractéristique remarquable de l'analyse ELF de la figure (3.34) est que les paires d'électrons sont réparties d'une façon différente dans les deux structures (I-42d) et (Fm-3m₂). Ils forment des couches électroniques fermées autour des noyaux de leurs trois atomes données par les attracteurs K (Zn), K (Si) et K (P). En plus, on peut aussi distinguer un bassin L correspondante au noyau externe des atomes de silicium et de phosphore, une couche périphérique M pour le l'atome du zinc. Enfin, la figure (3.34) montre aussi des bassins B(Si-P) et B(Zn-P) situés le long de l'axe des liaisons phrase. Ces bassins représentent le domaine électronique de la liaison (bip) (en anglais, basin interconnection points).

En raison de la symétrie de la cellule et des positions atomiques, la multiplicité des atomes équivalents doit être aussi prise en compte en analysant le tableau (3.14). L'ensemble de ces bassins

environne les noyaux du phosphore dans les deux structures I-42d et Fm-3m₂. Les emplacements des maxima ELF indiquent que la liaison Si-P est plutôt covalente alors que le Zn-P est plutôt ionique. Cette stipulation est faite car les bassins B (Zn-P) sont très étroitement compacts dans les atomes de phosphore, cela veut dire que cette liaison a beaucoup d'électrons concentrés dans un domaine de localisation très petit.

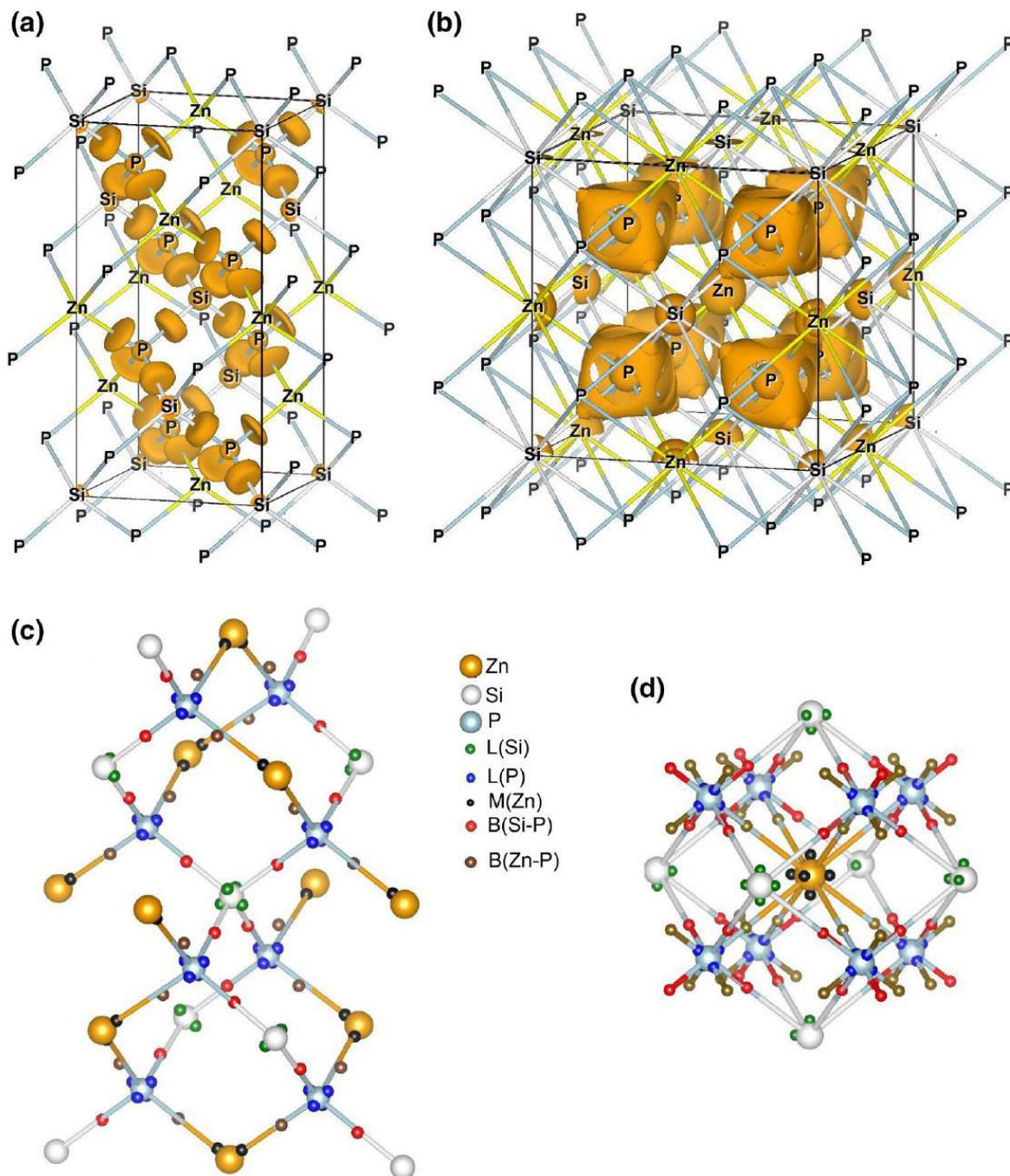


Figure (3.34) : Supérieurs localisation ELF pour ZnSiP_2 , (a) Domaines de localisation ELF, $\eta = 0.86$ pour $I-42d$ et (b) isosurface $\eta = 0.76$ pour $Fm-3m_2$. En bas on donne la représentent des emplacements 3D des attracteurs ELF (maxima) pour les structures (c) $I-42d$ et (d) $Fm-3m_2$.

Ce résultat est compatible avec la différence dans l'électro négativité entre les atomes Zn et Si. L'analyse de la structure $Fm-3m_2$ révèle aussi des maxima ELF plus petits. La nature des liaisons Zn-P et Si-P dans cette dernière reste inchangée. Cependant, comme il est montré dans le tableau (3.14), les populations des bassins diffèrent dans les structures (I-42d et $Fm-3m_2$), reflétant ainsi la création de nouvelle coordination. Nous aimerions attirer l'attention sur la disposition géométrique des attracteurs de noyaux externes Si et Zn, qui sont de nombre de 6, contrairement à ceux de l'atome P qui a plutôt 8 couches L (voir figure. (3.34)d et la multiplicité dans le tableau (3.14)). Comme rapporté dans d'autres études [62, 63], la position de ces attracteurs minimise leurs répulsions mutuelles. Cela est due au fait que les électrons du noyau externe obéissent aux mêmes règles que celles suivies par les électrons de valence.

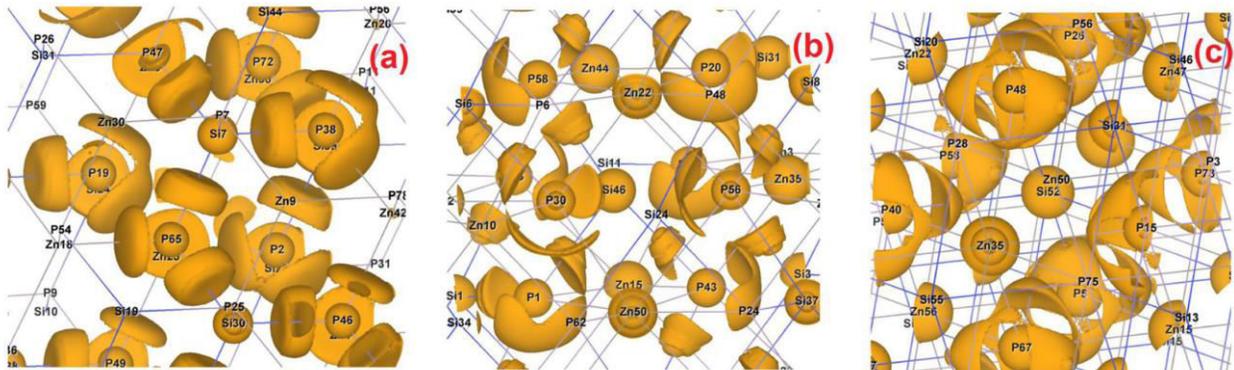


Figure (3.35) : Isosurfaces des domaines de localisation ELF le long de trois images dans le chemin de transition Cc de la figure (3.30), (a) donne l'image 1, (b) l'image 11 et (c) l'image 22, tous les isosurfaces sont donnés à $\eta = 0.84$

Afin de mieux comprendre tous les changements induits par la pression hydrostatique dans le composé $ZnSiP_2$, nous avons choisi d'analyser l'évolution des bassins ELF sur le trajet de la transition de phase décrit par le sous-groupe Cc . La figure (3.35), donnant les domaines électroniques ou isosurface ELF de trois images le long de cette transformation, révèle clairement que les changements chimiques les plus pertinents sont plutôt subit par la valence de l'atome P. Nous observons sur la figure (3.35) que, les bassins B (Zn-P) sont divisés en premier avant celle du B(Si-P), voir figure. (3.35)b. Les nouveaux attracteurs sont initialement situés le long des deux plans qui coupent l'angle formé par les atomes Si/Zn et les quatre atomes approchant de P. Ici la valence est divisée en quatre paires de bassins équivalents. En fait, si on observe l'image 11 correspondante à l'état de transition dans le chemin Cc , nous pouvons clairement observer que

chacun de ces quatre bassins B(Si-P) se divisent en deux attracteurs LP(Si) et LP (P) le long de l'axe Si-P; le premier sur le côté de Si et l'autre sur le côté de P (voir figure (3.35)b) formant ainsi la structure Fm-3m₂ à huit liaisons atomiques. Ceci indique un aspect typique du processus de formation d'une liaison covalente entre les atomes de P et Si [27]. Le même comportement se produit aux deux atomes qui s'approchent venant des voisins les plus proches. De plus, les populations des bassins de B(Si-P) semblent dépendre de l'environnement chimique local. En effet, les populations des trois bassins montrent respectivement des valeurs variant entre 1 et 2 électrons, ~ 2.69, ~ 2.0 et ~ 1.2 électrons, alors que dans le dernier bassin, la population est plus petite, inférieure à 1 électron. (voir le tableau (3.15)).

Tableau (3.15) : volume (Bohr³), population (électrons), maxima ELF η et multiplicité (M) de l'attracteur ELF pour les structures I-42d et Fm-3m₂

Volume	Population	η	M	attracteur
I-42d				
1.8	1.9	0.868	32	L(P)
5.5	4.2	0.776	16	M(Zn)
1.8	2.1	0.868	16	L(Si)
68.3	2.0	0.887	16	B(Zn-P)
52.6	2.0	0.927	16	B(Si-P)
Fm-3m ₂				
1.2	2.1	0.866	32	L(P)
3.6	2.7	0.773	24	M(Zn)
2.1	2.9	0.867	24	L(Si)
9.3	0.6	0.702	32	B(Zn-P)
25.9	1.5	0.762	32	LP(P)

Afin de parvenir à une description précise de l'aspect chimique de la transformation **I-42d** → **Fm-3m₂**, nous allons suivre les liaisons émergentes dans les unités SiP₄ et ZnP₄ par des profils ELF à une dimension. Sur les figures (3.36), nous donnons l'évolution des distances Si—P et Zn—P dans les unités SiP₄ et ZnP₄ et cela par rapport à celles mesurées sur la figure (3.32)c. On peut voir que le bassin des liaisons Zn2-P6 ou Si1-P1 relie l'équateur de ces liens aux atomes de phosphore qui se rapprochent. Alors que la topologie ELF ne semble pas affectée le long des images intermédiaires de la transformation Cc. Les profils représentant les liaisons Zn2--P8 et Si1--P2 subissent une forte révolution. Ici on peut bien distinguer que les nouveaux bassins s'approchent plutôt de la direction le long de l'équatoriale. Le petit relief (entre 2.5 et 4.0 Å dans l'image 1 de la

figure (3.36)) est lié à l'ombre de l'atome P5 des liaisons Zn2-P5/Si1-P5. Il est évident que les distances Zn2-P5/Si1-P5 diminuent jusqu'à qu'elles deviennent égales, en se raccordant à Zn2-P6/Si1-P1. En même temps, leur maximum ELF change de $\eta = 0.705$ à $\eta = 0.758$. Nous portons à la connaissance du lecteur que, du fait que chaque liaison a une double multiplicité. Nous pouvons conclure que le profil ELF entre les deux minima autour de 1.5 et 3.5 Å est une signature claire de la liaison chimique Si-P / Zn-P dans ZnSiP₂.

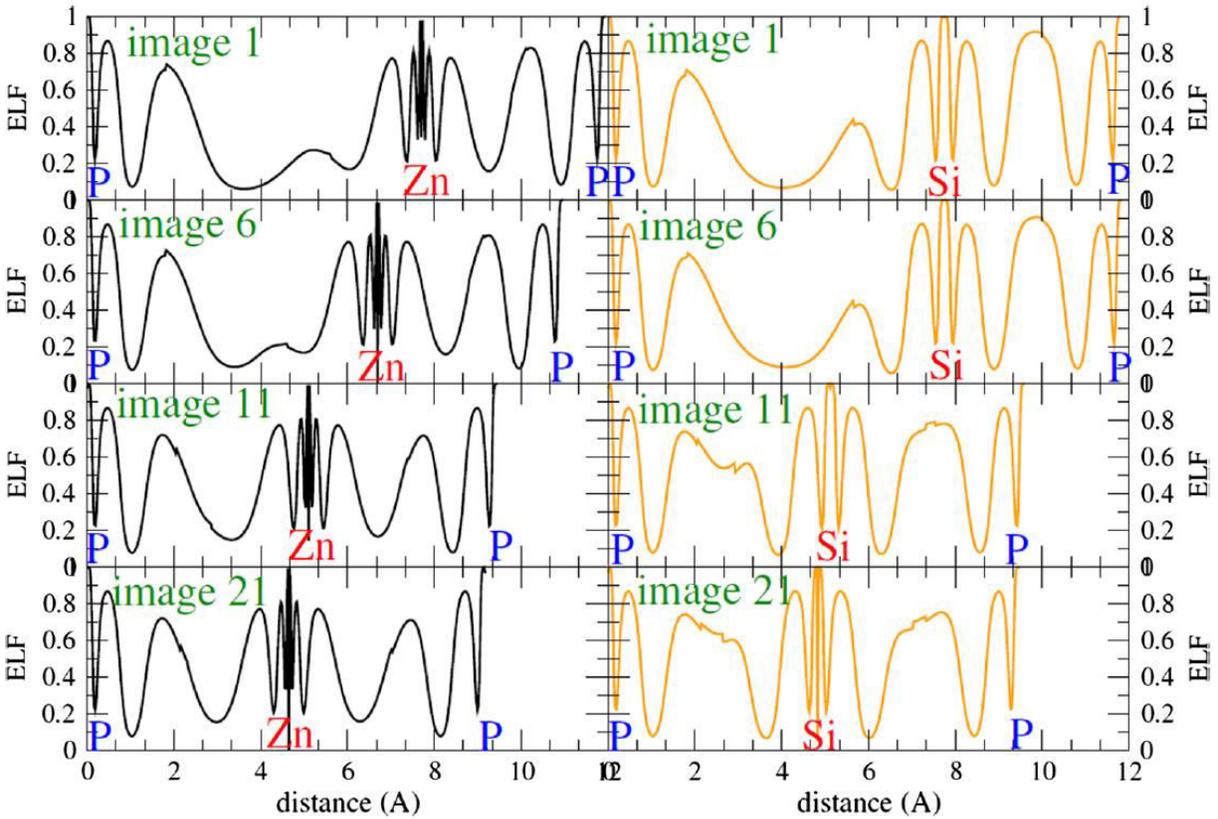


Figure (3.36) : Profils ELF à une dimension des liaisons ioniques P-Zn-P et P-Si-P à la pression de transition. Nous donnons dans cette figure les domaines reflétant les images 1 correspondant à l'état initial (I-42d), 6, 11 à état TS et 21 correspondant à (Fm-3m₂)

Références

- [1] J. K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordström, F. Cricchio, O. Granäs E. K. U. Gross, *the Elk Code Manual, Version 4.0.15, JKD*, (2003) 181.
- [2] G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15.
- [3] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [4] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671-6687.
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide, 7th édition, Dunod*, Paris (1998).
- [7] J. L. Birman, *Phys. Rev*, vol. **115**, (1959), 1493-1505.
- [8] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Physica B* **381** (2006) 179–186.
- [9] A. Blacha, N. E. Christensen, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 2413.
- [10] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci, USA* **30** (1944) 244.
- [11] P. Carrier¹, Su-Huai Wei, *National Renewable Energy Laboratory, Golden CO 80401, USA* (2004)
- [12] H. Ruker, M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 11059.
- [13] M. Bauer, J. Taraci, J. Tolle, A V G. Chizmeshya, S. Zollner David, J. Smith, J. Mendez, Changwu Hu, J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 2992.
- [14] Y. H. Li, G. Gong and S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 042104.
- [15] M. Grundman, Graduate texts in physics, The physique of semiconductor, second edition, springer.
- [16] C. Hajlaoui, Thèse de doctorat, Université européenne, Bretagne, (2014).
- [17] M. Boukhtouta, Thèse de doctorat, Université Annaba, Algérie, (2016).
- [18] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 5868.
- [19] F. Badi, S. Louhibi, M.R. Aced, N. Mehnane, N. Sekkal, *Physica E* **41**, 45 (2008).
- [20] G. Lee, M. H. Lee, and J. Ihm, *Phys. Rev. B* **52** (1995)1459.
- [21] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by K. H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Börnstein, *New Series, Group III, Vols. 17a and 22a, Springer, New York* (1982).
- [22] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 556.

- [23] B. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 2982.
- [24] S.H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 5404.
- [25] A. Berghout, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz (2007).
- [26] F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng. B* **87** (2001) 40.
- [27] H.C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M.H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12216.
- [28] V.M. Nield, R.L. McGreevy, D.A. Keen, W. Hayes, *Physica B* **202** (1994) 159.
- [29] J. Chem. Ed. reprint, *The Computer as a Materials Science Benchmark*, Vol **75** (1998) 297.
- [30] S. Ves, D. Glötzel, M. Cardona, H. Overhof, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 3073.
- [31] V. Meisalo, M. Kalliomaki, *High Temp. High Pressures* **5** (1973) 663.
- [32] R. Chelikousky, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1174.
- [33] J.M. Tranquada, R.G. Ingalls, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4267.
- [34] Wan-Jim Yin, Xin-Gao Gong and Su-Huai Wei, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 161023.
- [35] A.L. Edwards, H.G. Drickamer, *Phys. Rev.* **122** (1961) 1149.
- [36] J. Mukesh, In diluted magnetic semiconductors, *World Scientific, Singapore* (1991).
- [37] R. A. Mayanovic, R. J. Sladek, U. Debska, *Phys Rev B* **38** (1988) 1311
- [38] D. W. Hafemeister, W .H, J. Flygare, *Chem Phys* **43** (1965) 795.
- [39] J .A. Van Vechten, *Phys Rev B* **7** (1973) 1479.
- [40] V. Meisalo, M. Kalliomaki, *High Temp. High Pressures* **5** (1973) 663.
- [41] J. Gonzalez, C. Rincon, *JAppl Phys.* **65** (1989) 2031.
- [42] J.J. Loferski, *J Appl Phys* **27** (1956) 777.
- [43] M.S. Miao, Lambrecht WRL, *Phys Rev Lett.* **94** (2005) 225501.
- [44] J. Pilmé, E. Renault, A. Tahra, G. Montavon, N. Galland, *J Chem Theory Comput* **8** (2012) 2985.
- [45] <http://elk.sourceforge.net>.
- [46] F. Arab, F.A. Sahraoui, K .Haddadi, L. Louail, *Comput Mater Sci* **65** (2012) 520
- [47] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5607.
- [48] B.N. Oshcherin, *Phys. Stat. Solidi A* **51** (1979) 175.
- [49] Q.B. Meng, C.Y. Xiao, Z.J. Wu, Ke-an Feng, Z.-D. Lin, S.Y. Zhang, *Solid. State Commun.* **107** (1998) 369.

- [50] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, P. Abdul Azeem, T.V.R. Rao, P. Mallikarjuna Reddy, *Opt. Mater.* **14** (2000) 355.
- [51] R.R. Reddy, K. Rama Gopal, K. Narasimhulu, L. Siva Sankara Reddy, K. Raghavendra Kumar, G. Balakrishnaiah, M. Ravi Kumar, *J. Alloys Compd.* **473** (2009) 28.
- [52] S. Verma, *Phys. Status Solidi B* **246** (2009) 345.
- [53] S.K. Gorai, *Indian J. Phys.* **84**, **5** (2010) 587.
- [54] V.S. Bhadram, L. Krishna, E.S. Toberer, R. Hrubiak, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, T.A. Strobel, *Appl Phys Lett.* **110** (2017) 182106.
- [55] F. Chiker, Z. Kebbab, R. Miloua, N. Benramdane, *Solid State Commun.* **151** (2011) 1568.
- [56] C.H.L. Goodman, *Semicond. Sci. Technol.* **6** (1991) 725.
- [57] A. MacKinnon, in Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, O. Madelung, Landolt-Börnstein New Series, Pt. h, Springer, Berlin, Vol. 17, p. 9 (1985).
- [58] M. I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, Kirov Bulg., *Chem Commun* **43** (2011) 183.
- [59] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory and experiment*, vol 1 (1982) Springer, Berlin,
- [60] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [61] H. T. Stokes, D. M. Hatch, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 144114.
- [62] J. Contreras-Garcia, J.M. Recio, *J Phys Chem C* **115** (2011) 257.
- [63] M.A. Salvado, P. Pertierra, A. Morales-Garcia, M. Menéndez, J.M. Recio, *J Phys Chem C* **117** (2013) 8950.

Conclusion et Perspectives

La description théorique de la transition de phase reconstructive induite par l'application de la pression hydrostatique est depuis quelques décennies un véritable défi pour la communauté des chimistes et physiciens. En effet, la description du mécanisme de telle transformation implique l'élaboration d'un paysage atomique qui permet la représentation détaillée du réarrangement structural induit durant cette transition. Celle-ci peut susciter une utilisation de modèles basés sur une approche martensitique. Dans ce contexte et dans le but de simuler les deux transitions de phases reconstructives étudiées dans cette thèse, ici la transition $B3 \rightarrow B1$ pour des composés iso-électroniques et la transition $I-42d \rightarrow Fm-3m_2$ pour un composé chalcopyrite. Nous suivons l'approche qui conçoit le système étudié comme constitué d'un assemblage périodique d'atomes qui ne perdent pas sa symétrie translationnelle. Dans cette approche, tous les atomes se déplacent de manière concertée de la structure initiale vers la structure finale, et cela, suivant un chemin de transition construit étroitement par un groupe ou sous-groupe symétrie spatial. Pour pouvoir étudier nos deux transformations, un assemblage de calculs basé sur l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de la topologie de la densité électronique est utilisé.

En premier lieu, et en utilisant une approche *ab initio*, une étude préliminaire des propriétés structurales de trois binaires (AB) et un monoatomique a été entamée. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les données expérimentales. Une description des propriétés électroniques a démontré que ces composés sont tous de type semi-conducteur. Sous l'application de la pression hydrostatique, ces derniers subissent une transition structurale reconstructive de la phase zinc blende à la phase NaCl. De même, une étude structurale et dynamique a prouvé la stabilité de notre composé $ZnSiP_2$ dans sa phase chalcopyrite. Les calculs de la structure de bande de ce composé ternaire confirmèrent aussi que ce dernier est un semi-conducteur à gap direct. A 32 GPa, sa structure subit une transformation structurale de la phase cristalline $I-42d$ à une phase plutôt désordonnée NaCl. Ce désordre, se reflète plutôt dans l'occupation des positions atomiques, mais, à des pressions plus élevées de 82 GPa, la structure perd son aspect désordonné en formant des liaisons à huit liaisons (folds).

Afin de comprendre le mécanisme de transition des composés iso électroniques (Ge, GaAs, ZnSe, CuBr), nous avons simulé le chemin de transition de la phase B3 \rightarrow B1 via le sous-groupe Imm2 déjà proposé dans la littérature. Les enthalpies ainsi calculées montrent que plus le composé est ionique plus la barrière d'activation entre les deux phases est petite. En ce qui concerne les changements polyédriques qui se produisent lorsque la pression est appliquée, les calculs montrent que la distorsion des amas tétraédriques des composés AB₄ est réduite dans la phase NaCl. Cela est dû essentiellement à une augmentation de la coordination. Ici, les distances moyennes de la liaison A-B sont augmentées à la pression de transition. La même chose se passe pour le composé iso électronique Ge qui montre plus de difficulté à créer de nouvelles liaisons covalentes. De même, et en se basant sur l'approche martensitique, nous avons présenté dans cette thèse un nouveau sous espace de groupe (Cc), comme un chemin possible pour simuler les transformations structurelles de la phase I-42d à la phase Fm-3m₂. Ce chemin donne une barrière d'activation assez faible et inférieure à 100 kJ/mol, ce qui démontre sa fiabilité. L'analyse de la reconstruction des liaisons, montre que les liaisons ioniques se forment plus rapidement que celles de type covalent.

Nous avons montré qu'une étude physiquement cohérente de l'effet de la pression externe requiert une méthode adéquate. Pour cela, nous avons en conséquence choisi d'utiliser le formalisme de la fonction de localisation électronique ELF. Cette méthode a montré ses preuves dans plusieurs études comme une excellente alternative à une représentation simple de la densité de charge. Comme à ardemment souligné Bernard Silvi dans ses travaux, la méthode d'analyse ELF montre des maxima aux positions les plus probables des domaines de localisation d'électrons dite bassins. Ces bassins correspondent aux domaines qualitatifs qui peuvent être facilement subdivisés si on utilise des algorithmes adéquats. 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. Comme ça, on peut étudier d'une manière exacte l'effet des contraintes extérieures sur les composés atomiques. Etant donné que ces bassins sont aussi assujettis à l'effet de la pression, on a pu combiner les réactions chimiques ou le réarrangement le long de chemin Cc décrivant la transformation I-42d \rightarrow Fm-3m₂ à leurs analyses topologiques. Cette transformation donna une fermeture de gap entre la bande valence et la conduction (signature de l'état métallique). L'analyse de la fonction ELF le long de cette transition montra un profil très plat, elle prédit aussi que la formation de nouvelle liaison n'est pas instantanée mais plutôt régit par un

mécanisme bien structuré. L'analyse de la topologie ELF a montré que les régions centrales des liaisons atomiques ne sont pas affectées pendant le mécanisme de la transition de phase. De plus, les régions du noyau d'atome externe semblent être légèrement affectées, et cela, même si les liaisons covalentes Si-P sont affaiblies dans le mécanisme. Le changement de coordination est reflété par une nouvelle réorganisation topologique des charges. L'attracteur du bassin du phosphore modifie de manière significative sa forme par rapport aux autres bassins d'atomes formant les liaisons Zn-P/Si-P. Ce dernier étant la clé de la transformation structurelle, il favorise ainsi à haute pression la formation des unités compactes ZnP_8/SiP_8 . Cette conclusion est soutenue par une mosaïque de résultats qui viennent soutenir cette analyse. L'emprunt de cette approche devrait également aider à stimuler les recherches de phénomènes dans d'autres systèmes tout en gardant à l'esprit que la compréhension de l'organisation microscopique permet le contrôle, l'amélioration et l'optimisation des propriétés physiques et chimiques des matériaux sous pression.

Comme perspective, il serait intéressant de finaliser le travail commencé sur les composés iso électroniques. Pour cette raison, nous prévoyons d'utiliser la fonction de localisation ELF, pour étudier la localisation des charges le long du chemin Imm2. Il serait aussi lucratif de s'intéresser aussi aux interactions non covalentes qui se manifestent le long de la présurassions d'un composé cristallin.

Résumé

Une compréhension approfondie des aspects microscopiques des transformations chimiques nécessite une connaissance du comportement des structures électroniques sous pression et son effet sur les électrons formant la structure électronique du composé étudié. En se basant sur une étude *ab-initio*, nous nous concentrons dans cette thèse sur l'analyse théorique des changements de liaisons chimiques le long de deux transitions de phases sous l'effet d'une pression hydrostatique. La première sur un ensemble de composés iso-électroniques subissant une métallisation le long de la séquence B3 → B1, et la deuxième sur le composé ZnSiP₂ de type chalcopyrite. Ce dernier, subit à 30GPa une transition vers un état désordonné de type métallique suivit par une autre à 80GPa vers une phase ordonnée. Pour cette tâche, et afin d'étudier et caractériser ces transitions, nous employons un modèle de type martensitique. Notre approche est basée sur la recherche de sous-groupe de symétrie commun entre les phases parents. Au plus du sous groupe Imm2 utilisé dans l'étude des transformations B4-B1 de nos iso-électroniques. Nous proposons un nouveau sous groupe décrivant le chemin de transition de phase subit par le composé ZnSiP₂. Ce chemin (Cc) requière une enthalpie d'activation assez faible et inférieure à 100 kJ/mol. A l'aide de nos chemins et dans le but de suivre les changements des liaisons, nous appliquons une analyse microscopique basée sur la topologie de la densité électronique. Nos résultats montrent que les changements de coordination le long de la trajectoire de transition est facilement suivis en termes domaines électroniques, et que la clé de leurs transformation se trouve dans la subdivision des bassins des cœurs extérieurs des liaisons covalentes ou ioniques.

Mots clé: Transition de phase, Chemin de transformation, Analyse par la fonction de localisation électronique.

Abstract

A thorough understanding of the microscopic aspects of chemical transformations requires knowledge of the behavior of the electronic structures under pressure and its effect on the electrons forming the electronic structure of the compound under study. Based on an *ab-initio* study, we focus in this thesis on the theoretical analysis of the chemical bond changes along two phase transitions under the effect of an applied hydrostatic pressure. The first one is on a set of iso-electronic compounds, which undergo to a metallic phases along the B3 → B1 sequence, and the second one on the ZnSiP₂ compound. The latter undergoes at 30GPa a transition to a disorder metallic state followed by another at 80GPa towards an ordered phase. For this task, and in order to study and characterize these transitions, we use a martensitic model. Our approach is based on the search for symmetry subgroups between the parent phases. Additionally to the Imm2 subgroup used to study the B4-B1 pathway transition of our iso-electronic compounds. We propose a new subgroup describing the phase transition path undergone by the ZnSiP₂ compound. This path (Cc) requires a relatively low activation enthalpy less than 100 kJ/mol. With the help of our paths, and in order to follow the changes of the bonds, we apply a microscopic analysis based on the topology of the electronic density. Our results have shown that coordination changes along the transition path are easily tracked in terms of electronic domains, and that the key to their transformation lies in the subdivision of the outer cores basins of the covalent or ionic bonds.

Keys word: Phase transition, path Transformation, Analysis by the electronic localization function.

ملخص

يتطلب الفهم الدقيق للجوانب المجهرية للتحويلات الكيميائية معرفة سلوك البنى الإلكترونية تحت الضغط وتأثيرها على الإلكترونات التي تشكل البنية الإلكترونية للمركب الموضوع قيد الدراسة. استناداً إلى طريقة "ab-initio"، نركز في هذه الرسالة على التحليل النظري لتغيرات الرابطة الكيميائية على طول مرحلتين انتقاليتين تحت تأثير الضغط الهيدروستاتيكي. أولاً على مجموعة من المركبات المتساوية الإلكترونية التي تخضع لمراحل التحول إلى معدن على طول التحول الانتقالي من B3 → B1، والثانية على المركب ZnSiP₂ من نوع Chalcopyrite. هذا الأخير يخضع في 30 جيجا باسكال للانتقال إلى حالة غير منتظمة من نوع معدني تليها حالة أخرى في 80 جيجا باسكال نحو مرحلة مرتبة ومنظمة. لأداء هذه المهمة، وبغرض دراسة هذه التحويلات وتوصيفها، نستخدم نموذج martensitique. يعتمد أسلوبنا على البحث عن مجموعات فرعية متناظرة بين المراحل الرئيسية بالإضافة إلى مجموعة فرعية Imm2 المستخدمة لدراسة انتقال المسار B4→B1 للمركبات المتساوية الإلكترونية. نقترح في عملنا هذا على مجموعة فرعية جديدة تصف مسار انتقال الطور الذي يمر به المركب ZnSiP₂. يتطلب هذا المسار (Cc) محتوى تنشيط منخفضاً نسبياً أقل من 100 كيلو جول /مول. بمساعدة مساراتنا، ومن أجل متابعة التغيرات في الروابط، نقوم بتطبيق تحليل مجهري يعتمد على طوبولوجية الكثافة الإلكترونية. لقد أظهرت نتائجنا أنه من السهل تتبع تغييرات التنسيق على طول المسار الانتقالي من حيث المجالات الإلكترونية، وأن المفتاح الذي يساعد إلى تحويلها يكمن في تقسيم أحواض النوى الخارجية للروابط التساهمية أو الأيونية.

الكلمات المفتاحية: مرحلة الانتقال، مسار التحويل، التحليل عن طريق دالة التحديد الإلكترونية.

Understanding phase transition in the ZnSiP_2 chalcopyrite, a quantum chemical topology study

Khadra Tahri¹ · Tarik Ouahrani^{1,2} · Julien Pilmé^{3,4}

Received: 4 July 2017 / Accepted: 5 October 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

Abstract Understanding the behavior of the matter under pressure is crucial for the development of novel polymorph of the chalcopyrite compound. Herein, we study the evolution of the bonding of ZnSiP_2 up to 100 GPa. We particularize our results by means of the detailed ab initio study of its structural and dynamical properties. In fact, the compound shows disordered structure at 32 GPa which transforms at 82 GPa to a denser ordered one with eightfolds coordination. We show how the electron localization function can be useful to modulate the effect of compression along the proposed transition path. The integration of basin attractor reveals that the breaking of Si–P bonds is the key of formation of denser SiP_8 units at high pressure.

Keywords Ab initio calculation · Basin attractor · Pathway transition

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00214-017-2159-y) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Tarik Ouahrani
tarik_ouahrani@yahoo.fr

¹ Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen, Algeria

² Ecole supérieure en sciences appliquées, B.P. 165, 13000 Tlemcen, Algeria

³ Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 CNRS, UPMC Univ. Paris 06, Sorbonne Universités, Case Courier 137, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

⁴ CNRS, UMR 7616, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

1 Introduction

Subjecting the ternary chalcogenides compounds to extreme conditions like high-pressure can reveal more interesting properties [1], because of the structure transformation and the improved electronic properties, which can directly influence their photo-voltaic applications [2]. For instance, using energy dispersive X-ray diffraction, Gonzalez and Rincon [1] investigated the optical absorption edge of the monocrystalline structure CuInS_2 under pressures up to 10 GPa, they found that CuInS_2 undergoes a phase transition from tetragonal structure with tetrahedral coordination to cubic structure with octahedral coordination. This phase transition dramatically changes the optical and electrical properties of the compound due to the decrease in inter-atomic spacing of the InS_4 polyhedron. In fact, when the transformations are induced by pressure, the outstanding capability of this variable is to promote high metal coordination in crystalline solids.

Basically, the rationalization of the changes in symmetry pattern along a phase transformation in a solid is done by performing dynamical simulation trajectories [3, 4]. However, the existence of one or more group-subgroup pathways linking the two end phases, allows us to imply a collective movement of atoms along the way of phase transitions. In this approach, atomic displacements and its mechanism became accessible to first-principles calculations [5].

Due to its nonlinear optical properties [6] or as solar cell material [7], zero pressure phases have been one of the most widely studied phases in the ZnSiP_2 compound. For the effect of pressure, Arab et al. [8] did a preliminary ab initio investigation on the title compound, where they study its phase transition to NaCl phase. In this work, the authors give some trend of electronic and elastic properties under pressure. Very recently, in order to establish a possible new

II-IV-V₂ polytypes, Bhadram et al. [9], performed an experimental studies of the ZnSiP₂ up to 35 GPa. In this work, X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering measure inside a diamond anvil cell (DAC) shown an order–disorder phase transition mechanism for this material between 27 and 30 GPa. In our early work [10], we took a special point of view to investigate chemical relevant magnitudes that affects the ZnSiP₂ chalcopyrite under pressure. The analysis of charge density within Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) approach [11] demonstrate unequivocally that partitioning the observables of physical systems into additive microscopic contributions [12, 13] shed light on the local properties under pressure [14]. In this work [10], we have determined local compressibilities for both semi-conducting and metallic phase of the title compound. However, we fail to delight an appropriate mechanism able to depicting the microscopic image of the phase transition in this compound.

Moreover, our contribution aimed at a full understanding of the interplay between unit cell structural changes, energetic profiles, and chemical bonding reorganization of ZnSiP₂ under effect of pressure. To go further in the behavior of the ZnSiP₂; we intend to analyze its response to a pressure up of 100 GPa. Our efforts are to put forward the understanding of how the chemical bonding network changes from zero to higher pressure. Among many quantum chemical topological formalism, the electron localization function (ELF) [15, 16] is one of the most appropriate numerical tools to offer a clear view of those regions within the unit cell that are especially sensitive to chemical activity under pressure.

The present paper is organized in three sections. In the next one (see Sect. 2), we present the computational tools used in this study. In a first product of our investigation (see Sect. 3), we provide theoretical data on the structural and equation of state (EOS) parameters of the title compound as well as in its low and high pressure phases; compared with the sparing available experimental and theoretical results. The second finding deals with the pictures that ELF provides to understand how pressure affects bonding properties of the ZnSiP₂ compound. The reasoning behind this choice is that we can uniquely identify regions of crystal whose are more affected by pressure. By means of ELF, we will discuss also the formation of new bonds at the path transition. A brief summary and the main conclusions are gathered in Sect. 4.

2 Computational details

Ab initio simulations were performed within the framework of density functional theory (DFT) and the pseudopotential method as implemented in the Vienna ab initio simulation package (vasp). We used the projector augmented wave

(PAW) all-electron description of the electron–ion–core interaction [17]. The GGA [18] level has been used for exchange correlations. The Monkhorst–Pack scheme was employed for the Brillouin zone integration in each structure. We used a dense mesh of k points to obtain a high precision in the calculation of energies (about 1 meV per formula unit) and the forces on the atoms. At each selected volume, the structures considered here were fully relaxed to their equilibrium configuration through the calculation of the forces and the stress tensor until the forces on the atoms were smaller than 0.004 eV/Å and the deviation of the stress tensor from a diagonal hydrostatic form was less than 1 kbar. To simulate the disorder in the NaCl phase we used a of 2 × 2 × 2 super cell by forcing vasp to no considering any symmetry.

The electron localization function (ELF) was originally designed by Becke and Edgecombe to identify localized electronic groups in atomic and molecular systems [15] in a Hartree–Fock framework. From this seminal definition, several interpretations were given, for example, in the context of Markovian processes [19, 20]. However, the most intuitive interpretation is that proposed by Savin et al. [21] in the DFT framework for which ELF can be understood as a local measure of the excess of local kinetic energy of electrons, $t_p(r)$, due to the Pauli principle. This quantity is computed by subtracting the bosonic contribution, $|\nabla\rho(r)|^{2/8}$, from the kinetic energy density of the system, $t(r)$. Re-scaling it with respect to the homogeneous electrons gas like in the original definition provides the core of ELF, $\chi(r)$:

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

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

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

It can be easily seen that ELF runs from 0 to 1, and equals to 0.5 in the uniform electron gas. Note that this expression has also been defined a quasirelativistic context [22]. In contrast to the topology of the electron density (QTAIM methodology), the ELF topology provides a non-atomic partition into localized electron pairs regions (basins). Each basin is presented with a chemical meaning: core basins, labeled K(A), in core regions of A atoms; outer–core, labeled L(A) or M(A); lone-pair basins, labeled LP(A), and bonding basins, labeled B(A–B) located along the A–B bond axis. The basin populations (noted \bar{N}) are determined by integration of the N

electron density over the basin volumes. These quantities are used for rationalize the bonding schemes in molecules or in solids.

All electron wave functions are preferable for a quantitative analysis of the ELF topology in a crystalline phase. Thus, ELF and electron density maps along the bond path were obtained using DGrid [23] interfaced with elk [24], a code implementing the all-electron full-potential linearized augmented-plane wave (FPLAPW) method. The partition into basins and the integration of the electron density were also performed with DGrid.

To perform analysis on non-covalent bonding, we use the non-covalent interaction (NCI) [25] index as a new topological tool based on reduced density gradient RDG (s). In fact, the origin of the RDG can be traced to the GGA exchange energy contribution, E_{GGA}^X , from DFT theory:

$$E_{\text{GGA}}^X - E_{\text{LDA}}^X = - \sum \int F(s) \rho^{4/3}(r) dr \quad (3)$$

where $F(s)$ is a function of s for a given spin with

$$\text{NCI} = s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}} \quad (4)$$

The $4/3$ exponent of the density ensuring that s is a dimensionless quantity. s accounts for local density in homogeneities due to its differential behavior depending on the chemical region of the crystal. The key of NCI isosurface is based on the sign of the second eigenvalue of the Hessian (λ_2) times the electron density ρ . If the sign is negative, the attractions are judged attractive and colored in blue. However, if it is a positive, the attractions are rather repulsive in red. In the case of $(\lambda_2)^* \rho$ is close to zero, weak interaction like van der Waals interactions including dispersion situation are invoked.

3 Main calculated results

3.1 Structures and stabilities

To elaborate our martensitic procedure, we have begun by performing an atomistic ab initio calculation within a range of pressure up to 100 GPa under the static approximation (zero-temperature and zero-point vibrational contributions neglected). Two structures were investigated, I-42d, and a $2 \times 2 \times 2$ super cell of Fm-3m ones. In fact in the first stage of our calculation we put the phosphorus atom at (0.5, 0.5, 0.5) and the Zn/Si ones at (0, 0, 0) position with a degree of stoichiometry of 50% [9]. The NaCl structure changes a lot with increasing pressure. The Bilbao Crystallographic Server symmetry utilities [26] allow us to distinct two structures, the first at low pressure is distorted and the second at high one is rather ordered. We will call it: Fm-3m₁ and Fm-3m₂. The juxtaposition with the available structural properties of I-42d phase leads us to say that our theoretical calculations are comparable to the results from Ref. [8], and with reasonable discrepancies with regard to X-ray data from Ref. [27] (see Table 1). However, for the structure found low pressure, it is very difficult to make any comparison with the experiment. The sole experimental investigation, for the moment, made by Bhadram et al. [9], does not present any indication on the shape and atomic positions of the structure of the compound at the transition pressure. All what we learn from this cited work is that ZnSiP₂ undergoes, under pressure between 27 and 30 GPa, a phase transition from tetragonal structure with tetrahedral coordination to disordered structure with octahedral coordination (This disordered phase shows some orthorhombic distortion in its lattice parameters). To determine all possible transition pressure, we have evaluated how the difference between the enthalpies ΔH of all structures changes with pressure. The polymorphic sequence we found is I-42d \rightarrow Fm-3m₁ for a pressure equal to 32.22 GPa respectively (see Fig. 1). However, towards the 82 GPa, while maintaining the same space group with some

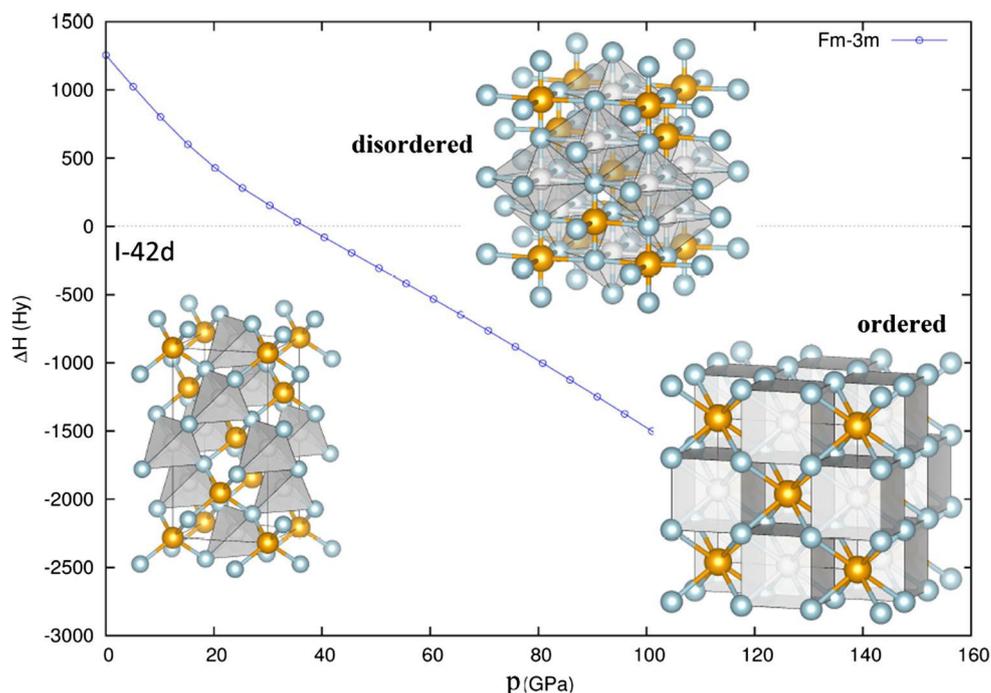
Table 1 Calculated optimized parameters, bulk modulus and elastic stiffness of the three phases of the ZnSiP₂, I-42d at 0.00 GPa, and Fm-3m₂ at 82.00 GPa

	a (Å)	b (Å)	B ₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
I-42d									
	5.42 ^a	10.53 ^a	85.35 ^a	135.71 ^a	57.10 ^a	63.26 ^a	129.52 ^a	69.34 ^a	66.20 ^a
	5.40 ^b	10.50 ^b	86.29 ^b	136.68 ^b	54.79 ^b	54.79 ^b	133.11 ^b	71.91 ^b	69.63 ^b
	5.39 ^c	10.44 ^c	-	-	-	-	-	-	-
Fm-3m ₁									
	4.75 ^a	-	176.65 ^a	-	-	-	-	-	-
Fm-3m ₂									
	5.45 ^a	-	378.48 ^a	409.43 ^a	363.00 ^a	-	-	202.11	-

All C_{ij} are done with (GPa)

^a This work, ^b From Ref [8], ^c X-ray data Ref. [27]

Fig. 1 Enthalpy difference for all phase transitions involving ZnSiP₂ polymorphs versus pressure. Crystallographic structures of the three phases are represented in the inset



difference in the coordination (Fm-3m₂), a transformation in polyhedral from sixfold to eightfold occurs.

To confirm the stability of the predicted structures at 0, 32.22 and 82 GPa, we have calculated their elastic stiffness and mechanical stability. Calculated single-crystal elastic constants (C_{ij}) at their stable pressures for the investigated structures are listed in Table 1. It is noted that the C_{ij} values for zero pressure phase predicted within the same approach (with CASTEP Package [8]) as for the present work, are very close to ours. For tetragonal system, the Born stability criteria [28] are: $C_{11} > |C_{12}|$, $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$, $C_{44} > 0$ and $C_{66} > 0$. In the other hand and for the Fm-3m₂ crystals at 82 GPa, the mechanical stability requires the elastic constants satisfying the well-known Born stability criteria [28]: $C_{11} > |C_{12}|$; $C_{11} + 2 \times C_{12} > 0$ and $C_{44} > 0$. Depending on the stability criteria, we can confirm the existence of an ordered structure with Fm-3m₂ space group. However, due to the distorted and disordered nature of the Fm-3m₁ structure (disordered occupation of cations sites), we could not be able to confirm its stability. In fact, the phase at 32.22 GPa requires a dynamical disordered calculation, which is, unfortunately, not allowed within the ab initio calculations at absolute zero temperature.

3.2 Phase transition mechanism

The second step we have followed is to find a common space subgroup of both the initial and final structures in the studied transition. The representation of the initial and final phases in the basis of the common subgroup allows

a direct comparison with the possibility of visualizing all the changes in the lattice parameters and atomic coordinates associated with the transformation. As a reasonable transformation from (I-42d) to (Fm-3m₂) (no order–disorder mechanisms are considered in the utilities of Ref. [26]). We have chosen a phase transition path based on the monoclinic subgroup Cc (#09) with 16 atoms ($Z_H = 4$). The pathway 4 → 8 involves atomic displacements of ($\Delta_{\text{tot}} = 1.97810 \text{ \AA}$) with lattice strains ($S_{\text{tot}} = 0.1862$) [29]. The transformation matrices ($(P, p)_1$ for (I-42d) to (Cc) and ($(P, p)_2$ for (Fm-3m₂) to (Cc) are respectively $\{-c, \mathbf{a} + \mathbf{b}, 1/2\mathbf{a} - 1/2\mathbf{b} + 1/2\mathbf{c}\}$ and $\{-1/2\mathbf{a} - \mathbf{b} - 1/2\mathbf{c}, 1/2\mathbf{a} - 1/2\mathbf{c}, 2\mathbf{a} + 2\mathbf{b} + 2\mathbf{c}\}$. The enthalpy energy profile of the 4 → 8 mechanism is shown in Fig. 2 where H is represented versus the optimized images. The calculated transformation enthalpy barrier for the 4 → eightfold gives 91.661 kJ/mol. The transition states (TS) for the transformations is found at image number 11 (see Fig. 2).

To track the chemical bonding changes in the 4 → 8 fold, we have firstly measured the distances progress along the Cc path. On Fig. 3a, b, we give the variation of the Zn–P and Si–P bonds as a function of images change pondered with the representation of the two end phases of the intermediate structure. In the inset of Fig. 3c, the Zn atom (labeled as Zn₂) is surrounded by four P atoms (labeled as P₆, P₂, P₄ and P₇) while the Si one (labeled as Si₁) is surrounded by four P atoms (labeled as P₅, P₁, P₄ and P₇). Here, the c/a ratio sees its value increasing from 0.85 to 1.42 along the 22 transformations images. Thus, we will discuss our results according to the images

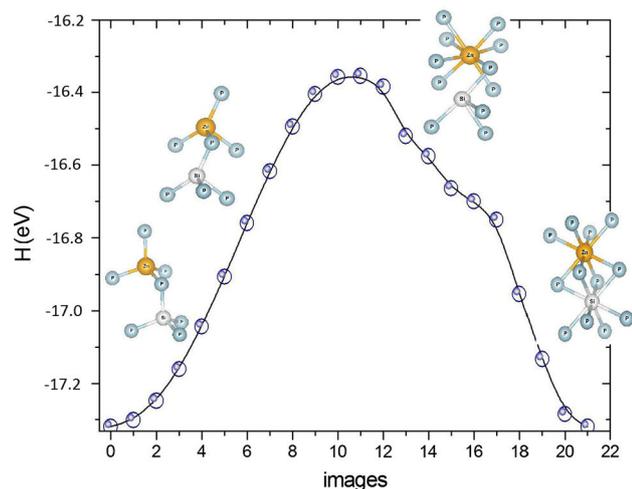


Fig. 2 Calculated enthalpy profile along the (Cc) path transition

evolution. The ZnP_4 and SiP_4 tetrahedral units show four different distances: $\text{Zn}_2\text{-P}_5 = \text{Zn}_2\text{-P}_4$, $\text{Zn}_2\text{-P}_6$, $\text{Zn}_2\text{-P}_2$ and $\text{Zn}_2\text{-P}_8 = \text{Zn}_2\text{-P}_5 = \text{Zn}_2\text{-P}_3 = \text{Zn}_2\text{-P}_1$, where the first three units have shown a smaller dilatation by a 0.32 Å, while the $\text{Zn}_2\text{-P}_8$ bond reduces drastically by 1.55 Å. In fact, where the ZnP_8 is formed at the TS structure (image number 11); $\text{Zn}_2\text{-P}_8$ undergoes a brute change. The $\text{P}_6\text{-Zn}_2\text{-P}_2$ angle is also affected and is opened by around 67.778° , whereas the $\text{P}_6\text{-Zn}_2\text{-P}_7$ one is closed by 38.437° . The analysis of Fig. 3b and c confirm that the evolution of Si-P bonds along the Cc path is comparable to the Zn-P ones; the only difference is that the SiP_8 is formed at final stage and not at TS structure. The change in distances and angles across the 4–8 fold transformation is a consequence of the simultaneous changes in both lattice parameters and atomic positions.

3.3 Bonding analysis

3.3.1 Electron localization function analysis

Due to the topological partition induced by ELF, the 3D space of the I-42d and Fm-3m₂ unit cells can be distributed in localization basins associated to meaningful chemical entities (see Fig. 4a, b). Locations of ELF maxima (attractors) and the ELF population analysis for ZnSiP_2 in the zero and that of 82 GPa structures are shown in Table 2 and Fig. 4c, d. The first outstanding feature of the ELF analysis is that the electron pairs are distributed in both structures, forming closed atomic electronic shells around the nuclei: three core K-shell, K(Zn), K(Si) and K(P), an outer-core L-shell for the silicon and phosphorus atoms, and an outer-core M-shell for the Zinc one, and finally some bonding basins B(Si-P) and B(Zn-P) located along the axis of bonds. Due to the symmetry of the cell and the atomic positions, multiplicity of equivalent atoms has to be taken into account when Table 2 is analyzed. The set of basins surrounding the phosphorus cores in both I-42d and Fm-3m₂ structures. The locations of ELF maxima indicate that the Si-P bond is rather covalent while the Zn-P is rather ionic since B(Zn-P) basins are very closely packed with P atoms. This result is consistent with the difference of electro negativity between Zn and Si atoms. The analysis of the Fm-3m₂ structure reveals that the ELF maxima for in both bonds decreased with a closer magnitude. In the Fm-3m₂ structure, the nature of bonds Zn-P and Si-P remain unchanged. However, as shown in Table 2, the basin populations differ in these structures (I-42d and Fm-3m₂) which reflect the new coordination. We would like to bring the attention to the geometrical arrangement of the Si and Zn outer core attractors which are of number of 6, contrary to the P atom which has 8 L-shell (see Fig. 4c, d and the multiplicity in Table 2). As previously reported in other studies [30, 31], the position of these attractors minimizes their mutual repulsion because (outer) core electrons obey to the same rules as valence ones.

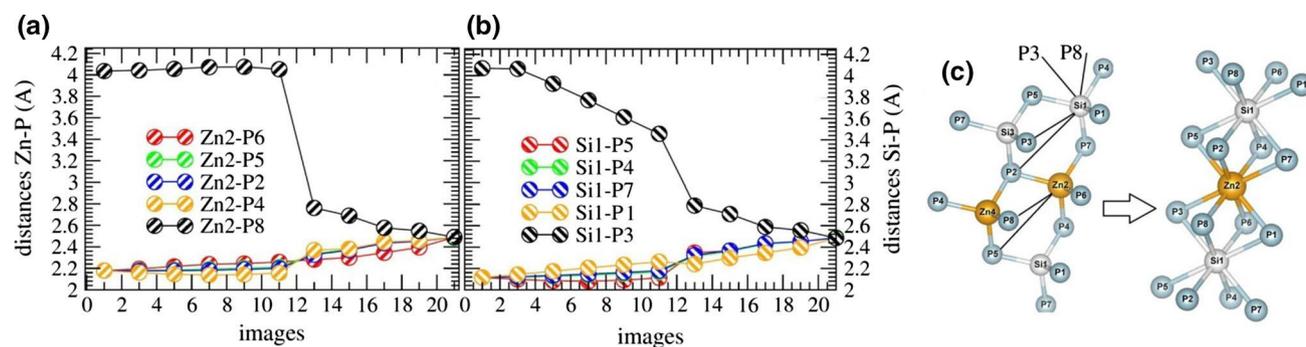


Fig. 3 Evolution of the **a** Zn-P and **b** Si-P bonds along the intermediate images of the Cc path. **c** Polyhedral representation of the relevant changes in the bonds

Fig. 4 Top ELF localization domains for ZnSiP_2 , **a** isosurface = 0.86 for I-42d and **b** isosurface = 0.76 for Fm-3m₂. Down, 3D locations of ELF attractors (maxima) for **c** I-42d and **d** Fm-3m₂ structures

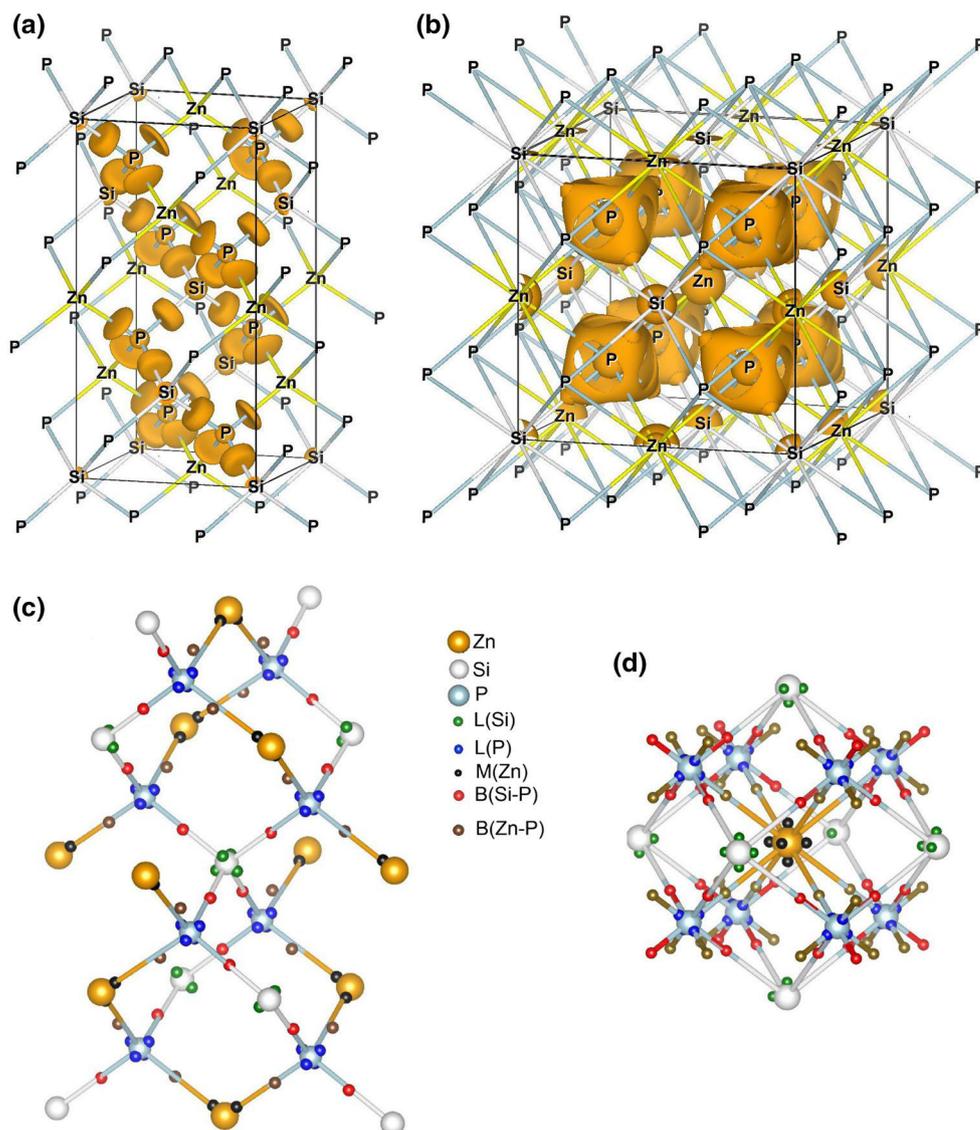


Table 2 Volume (Bohr³), populations (electron), ELF maxima η and multiplicity (M) of the ELF attractor for I-42d and Fm-3m₂ structures

Volume	Populations	η	M	Attractor
I-42d				
1.8	1.9	0.868	32	L(P)
5.5	4.2	0.776	16	M(Zn)
1.8	2.1	0.868	16	L(Si)
68.3	2.0	0.887	16	B(Zn-P)
52.6	2.0	0.927	16	B(Si-P)
Fm-3m ₂				
1.2	2.1	0.866	32	L(P)
3.6	2.7	0.773	24	M(Zn)
2.1	2.9	0.867	24	L(Si)
9.3	0.6	0.702	32	B(Zn-P)
25.9	1.5	0.762	32	LP(P)

To understand all changes induced by hydro-static pressure in the compound ZnSiP_2 , we have chosen to analyze the evolution of ELF basins across the transition path. Figure 5, clearly reveals that the most relevant chemical changes are suffered by the P valence. We observe that the B(Zn-P) basins is split firstly before that of B(Si-P) ones, see Fig. 5b. The new attractors are initially located along the two planes that bisect the angles formed by the Si/Zn atoms and the four approaching P atoms. Here the valence is divided into four pairs of equivalent basins. In fact, if we observe image 11 corresponding to the transition state in the Cc path, we can clearly observe that each B(Si-P) basin splits, in the Fm-3m₂ structure, into two basins LP(Si) and LP(P) which are formed along the Si-P axis, one on the side of Si and the other on the side of P atoms (see Fig. 5b). This indicates a typical covalent bond process between P and Si atoms [32]. The same thing happens to the two approaching atoms from the nearest neighbors.

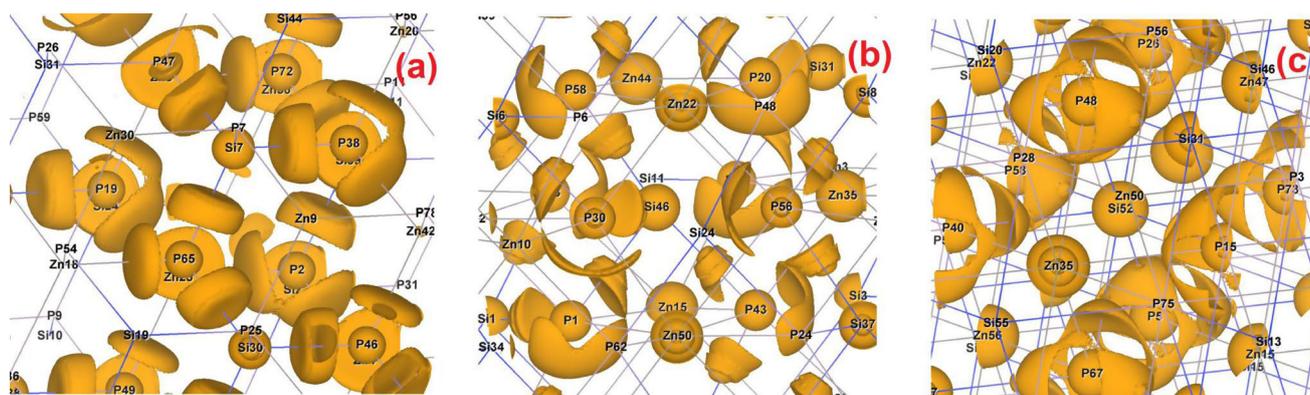


Fig. 5 ELF localization isosurface along three image in the Cc transition path, **a** image 1, **b** image 11 and **c** image 22, $\eta = 0.84$

In addition, the basin populations of B(Si-P) basins seems to depend on the local chemical environment. Indeed, three populations show values varying between 1 and 2 electrons, respectively ~ 2.69 , ~ 2 and ~ 1.2 electrons whereas the last one has a smaller population lower than 1 electron. Note that value of ELF maxima for this latter is also smaller than the other ones (see Table 2).

In order to achieve an accurate description of the studied transformation, we can track the emerging bonds by use of 1D-ELF profile. On sub-Fig. 6, we plot the evolution of two distances from those measured in Fig. 3c, in black line (left panel), the P_8 -Zn₂-P₆; and in orange line (right panel) the

P_2 -Si₁-P₁ one. Here the Zn₂-P₆/Si₁-P₁ connects the equatorial bond and P₈/P₂ is the approaching phosphorus atom. This profile gives important chemical information about the emerging bonds. While the ELF topology seems not affected along the transformation images, the profiles representing the Zn₂-P₈ and Si₁-P₂ bonds undergo a real revolution. We can see approaching bonds along their equatorial directions. The small relief (Between 2.5 and 4.0 Å in image 1 of Fig. 6) is related to the shadow P₅ atom of Zn₂-P₅/Si₁-P₅ bonds not discussed now. It is apparent that the Zn₂-P₅/Si₁-P₅ distances decrease and began equal to its connecting Zn₂-P₆/Si₁-P₁ ones, and at the same time, their ELF maxima change

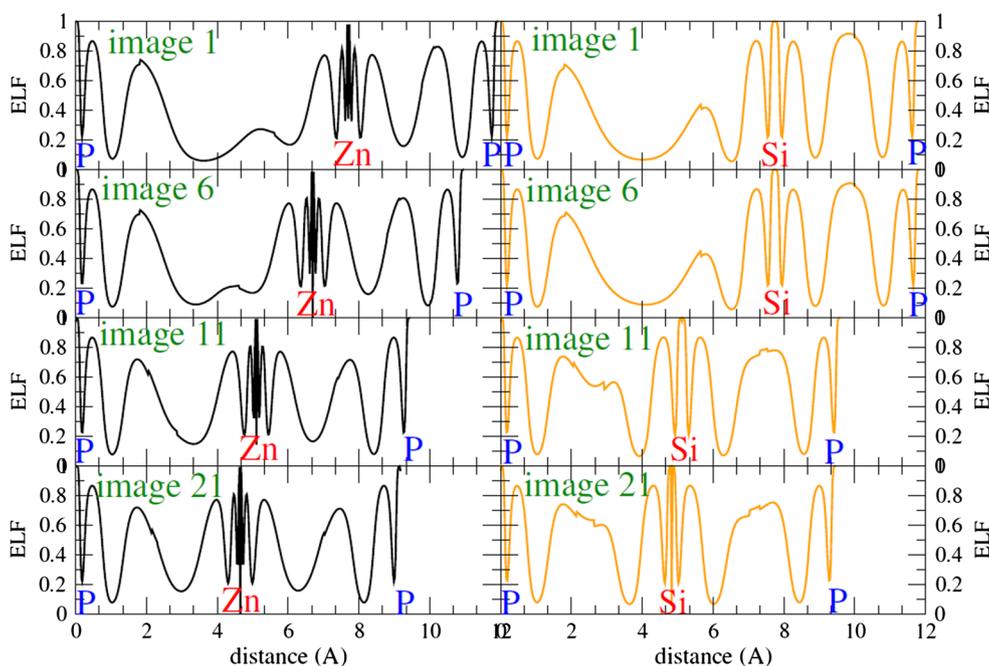


Fig. 6 ELF profiles at the transition pressure along a line with Si/Zn nearest and next nearest P neighbors for image 1 (I-42d), image 6, image 11 (TS state) and image 21 (Fm-3m₂)

($\eta = 0.705/0.758$). Because each curve has a twofold multiplicity, we can conclude that the ELF profile between the two minima around 1.5 and 3.5 Å is a clear signature of the Si–P/Zn–P chemical bond in ZnSiP₂.

3.3.2 No covalent interaction analysis

Furthermore, we have analyzed our calculated charge density by using the NCI (non-covalent interaction) index [25] which is more adapted for identifying weak nonco-valent bonds than the electron localization function (ELF). NCI regions enclose interstitial critical points, so they provide a faithful representation of the atomic bonding network, as defined by Atom inside molecule procedure. To provide an easy-to-visualize way for recognizing cation–anion and anion–anion contributions to the $s(\rho)$ plot, a three-dimensional NCI isosurface representation is preferable (see Fig. 7). We can find in the I-42d cell, localized strong attractive interactions iso-surfaces which appear around the phosphorus atom, yielding peaks of the electronic density at negative curvature close to zero. We can also see among the Zn–P bonds a stronger density, characterized by a repulsion easily seen as a red circle. For the Fm-3m₂ structure, bi-colored isosurfaces appear. They result from stabilizing features, counter-balanced by destabilizing interactions due to steric crowding (revealed by the red color). These delocalized interactions form bridge in between the SiP₈ polyhedral. This is probably a signature of the metallic behavior of the compound in this phase.

4 Conclusion

Besides the specific characterization of the bonding properties analyzed here for the ZnSiP₂ compound in its inverse phase, there are particular interesting features emerging from the overall analysis of the predicted results in this work. One of the most significant is the response to an

applied pressure. As already addressed by an experimental work cited in the text, our theoretical calculation also shows a pressure induced phase transition of the ZnSiP₂ compound to a disordered structure (disordered occupation of cations sites). Our new finding is that the entitled compound shows a rearrangement in its bonding structure at 82 GPa for a denser structure with eightfold, this transition occurs due to the lattice instability found in the disordered structure at 32 GPa. However, due to the difficulty to simulate disordered structure within ab initio calculations, we could not be able to confirm the stability of the compound at the transition pressure. It would be of great interest to achieve the stability calculations within molecular dynamics, which is, unfortunately, beyond of our capabilities. Our interest in this paper was rather concentrated on bonding evolution that goes along with transition mechanisms. However, we confirm that the ZnSiP₂ structure at 32 GPa is disordered, and due to the polymerization effect it's become ordered at high pressure.

To understand the phase transition between ordered parent phases at zero and 82 GPa. We propose a transition pathway by following a martensitic (static) approximation, smoothly modeled by a Cc subgroup. The energetic barrier found is lower than 100 kJ/mol. The Cc symmetry not only links the I-42d and the Fm-3m₂ phases from the symmetric point of view. It also does so from the chemical point of view. From microscopic point of view, using electron localization measure (ELF), we have followed transition mechanism from fourfold (I-42d) to eightfold (Fm-3m₂). The analysis of the ELF topology has shown that core regions are not affected during the transition mechanism. Moreover, outer-core regions seem to be also slightly affected even if Si–P covalent bonds are weakened in the mechanism. The change in coordination is reflected by a new topological reorganization of charges. The phosphorus basin at-tractor alters significantly its shape with respect to the other atoms basins forming the Zn–P/Si–P bonds being the key during the transformation path promoting the formation of denser ZnP₈/SiP₈ units at high pressure.

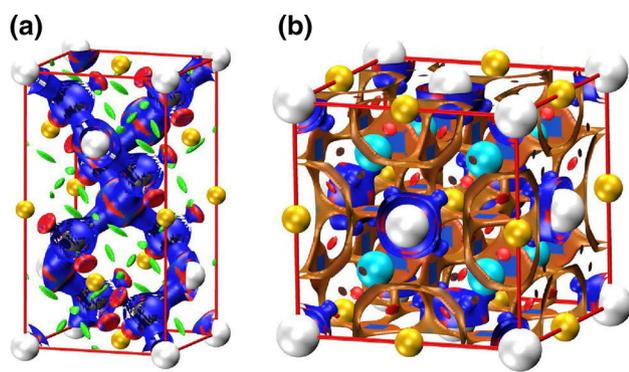


Fig. 7 3D NCI plot for: **a** I-42d structure and **b** Fm-3m₂ one

5 Supplementary materials

Supplementary structural information about the high pressure phase of the ZnSiP₂ at 82 GPa can be found in the attached cif file.

Acknowledgements We would like to thank MALTA Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo (Spain), especially, Professor J.M. Recio for giving us access to the computational facilities.

References

1. Gonzalez J, Rincon C (1989) *J Appl Phys* 65:2031
2. Loferski JJ (1956) *J Appl Phys* 27:777
3. Frenkel D, Smit B (1996) *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press, San Diego
4. Grünwald M, Rabani E, Dellago C (2006) *Phys Rev Lett* 96:255701
5. Miao MS, Lambrecht WRL (2005) *Phys Rev Lett* 94:225501
6. Gehlhoff W, Azamat D, Voevodin VG, Hoffmann A (2005) *Phys Stat Solidi B* 242:R14
7. Magesh M, Arunkumar A, Vijayakumar P, Anandha Babu G, Ramasamy P (2014) *Opt Laser Technol* 56:177
8. Arab F, Sahraoui FA, Haddadi K, Louail L (2012) *Comput Mater Sci* 65:520
9. Bhadram VS, Krishna L, Toberer ES, Hrubiak R, Greenberg E, Prakapenka VB, Strobel TA (2017) *Appl Phys Lett* 110:182106
10. Ouahrani T (2013) *Eur Phys J B* 86:369
11. Barder RFW (1990) *Atoms in molecules. A quantum theory*. Clarendon Press, Oxford
12. Contreras-García J, Mori-Sanchez P, Silvi B, Recio JM (2009) *J Chem Theory Comput* 5:2108
13. Ouahrani T, Franco R, Menendez JM, Marqués M, Recio JM (2014) *J Alloy Compd* 592:150
14. Martín Pendàs A, Costales A, Blanco MA, Recio JM, Luaña V (2000) *Phys Rev B* 62:13970
15. Becke AD, Edgecombe KE (1990) *J Chem Phys* 92:5397
16. Silvi B, Savin A (1994) *Nature* 371:683
17. Kresse G, Joubert D (1999) *Phys Rev B* 59:1758
18. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) *Phys Rev Lett* 77:3865
19. Putz MV (2005) *Int J Quantum Chem* 105:1
20. Putz MV (2008) *Int J Mol Sci* 9:1050
21. Savin A, Jepsen O, Flad J, Andersen LK, Preuss H, von Schnering HG (1992) *Angew Chem Int Ed Engl* 31:187
22. Pilmé J, Renault E, Tahra A, Montavon G, Galland N (2012) *J Chem Theory Comput* 8:2985
23. Kohout M. (2011) DGrid version 4.6, Radebeul
24. <http://elk.sourceforge.net>
25. Johnson E, Keinan S, Mori-Sanchez P, Contreras-García J, Cohen A, Yang W (2010) *J Am Chem Soc* 132:6498
26. Aroyo MI, Perez-Mato JM, Orobengoa D, Tasci E, de la Flor G, Kirov Bulg A (2011) *Chem Commun* 43:183
27. Abrahams SC, Bernstein JL (1970) *J Chem Phys* 52:5607
28. Born M, Huang K (1982) *Dynamical theory and experiment*, vol 1. Springer, Berlin
29. Capillas C, Perez-Mato JM, Aroyo MI (2007) *J Phys: Condens Matter* 19:275203
30. Contreras-García J, Recio JM (2011) *J Phys Chem C* 115:257
31. Salvadó MA, Pertierra P, Morales-García A, Menéndez M, Recio JM (2013) *J Phys Chem C* 117:8950
32. Krodikis X, Noury S, Silvi B (1997) *J Phys Chem A* 101:7277