



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique de la matière
condensée et semi-conducteur

Par :

Mr MERAD BOUDIA Ismet

Sur le thème

Analyse topologique de la densité électronique pour le calcul des propriétés locales : une étude *ab- initio*

Soutenue publiquement le 14 Mai 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr INAL Mokhtar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr OUAHRANI Tarik	Maître de Conférences A	Ecole préparatoire en sciences et techniques Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENTALHA Zine el abidine	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Invité
Mr MERAD Abdelkarim E.	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme RAHMOUN Khadidja	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr BENZAIER Abdenour	Professeur	Université de Sidi-Bel-Abbès	Examineur
Mr BOUSLAMA M'hammed	Professeur	Ecole nationale polytechnique d'Oran	Examineur

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

Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Dr Tarik OUAHRANI 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 Dr Zine el abidine BENTALHA pour avoir accepté d'être mon co-encadreur dans ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Mokhtar INAL, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Abdelkarim E. MERAD et Mm Khadidja RAHMOUN, Professeurs à l'Université de Tlemcen, Mr Abdenour BENZAIER Professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès et Mr M'hamed BOUSLAMA Professeur à l'Université d'Oran, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

Je remercie le Professeur A. H. RESHAK (Institute of Physical Biology, South Bohemia University, Nove Hrad, Czech Republic) pour ses contributions dans l'article publié. Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Table des matières

1	Introduction générale	2
2	Fondements de la théorie des atomes dans une molécule (AIM)	6
2.1	La Théorie de l'atome dans une Molécule	7
2.1.1	La densité de charge ou densité électronique	7
2.1.2	Visualisation de la densité de charge	9
2.1.3	L'atome moléculaire	11
2.1.4	Les points critiques	12
2.1.5	Le Laplacien et l'ellipticité	16
3	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	19
3.1	Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	19
3.1.1	Equations de Schrödinger	19
3.2	Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	23
3.2.1	Échange et corrélation	27
3.2.2	Approximation de la densité locale	33
3.2.3	Approximation du gradient généralisé :	36
3.2.4	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	38
4	Algorithme de subdivision	46
4.1	Description de l'algorithme	47
4.2	Construction de la grille récursive	48
4.2.1	Extraction des informations contenue dans les bassins	51

4.3	Construction des bassins atomiques	54
4.3.1	Polarisation atomique dipolaire ($\mu(\Omega)$) :	63
4.3.2	Polarisation atomique quadripolaire	64
5	Résultats et discussions	68
I	Propriétés globales et locales des composés non-centrosymétriques	
	$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	69
5.1	Détails des calculs	72
5.1.1	Optimisation géométrique et structurale	74
5.2	Propriétés Globales	76
5.2.1	Aspect structural des composés	76
5.2.2	Structure de bande et de la densité d'états énergétiques	79
5.3	Propriétés locales	86
5.3.1	Forme et propriétés de la densité de charge électronique	88
5.3.2	Moments dipolaires locales	92
II	Effet de la pression sur les propriétés locales des pérovskites cubiques AMX_3	95
5.3.3	Analyse topologique de la densité électronique ρ sous pression zéro, concept de classification topologique	98
5.4	Analyse des pérovskites métalliques par l'approche AIM	108
5.5	Propriétés locales des pérovskites BaTiO_3 , BaZrO_3 , BaHfO_3 et SrHfO_3 sous l'effet de la pression	109
6	Conclusion générale	119

Table des figures

2.1	: a) tracé de contour de la densité de charge du méthanal dans son plan de symétrie. b) le tracé en relief correspondant à la figure a) [3]	8
2.2	explication de la construction du chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu [3]	9
2.3	le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge [3]	10
2.4	le champ de gradient du méthanal [3]	11
2.5	représentation 3D du bassin atomique de l'atome d'oxygène dans le méthanal. Les lignes sont des chemins de gradient qui terminent au noyau d'oxygène. Les petits points sont des atomes, une de carbone et les deux d'hydrogènes [3]	12
2.6	Figure a : deux chemins du gradient terminant à un point critique Figure b : les chemins de toutes les directions terminent en point constituant une surface, avec le point critique au centre [3]	13
2.7	le point critique de liaison BCP est un minimum concernant une des trois valeurs propres [3]	15
3.1	(a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou	28
3.2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffn-tin R_α et R_β , respectivement.	39
4.1	diagramme de Voronoï	47
4.2	Division de la cellule unitaire en cinq tétraèdres à gauche et son barycentre de Voronoï à droite	48

4.3	: Le schéma de partitionnement : les sommets du tétraèdre originaux (boules grises), les nouveaux sommets (boules noires) et leurs coordonnées convexes et les bords du nouveau tétraèdre. La seconde (L = 2) et troisième (L = 3) au niveau des grilles	48
4.4	La cellule WS et sont IWS décomposé pour le composé NaCl (à gauche) et ZnS (la phase wurtzite, à droite). L'ordre du groupe de symétrie est de 48 (m3m) et 6 (3m) respectivement. Le nombre de tétraèdres est réduit de 96 à 2 dans le NaCl et de 72 à 12 dans le ZnS	49
4.5	Formes de $P(\theta, \phi) = \int_{r_\beta}^{r_{IAS}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr$ du NaCl. $V(\theta, \phi)$ (à gauche), $N(\theta, \phi)$ et $L(\theta, \phi)$ (à droite) pour les atomes Na (en haut) et Cl (en bas).	53
4.6	Premières étapes de la démonstration pour le cube	55
4.7	: représentation de la face b , l'arête r , et le sommet c sur un cristal d'un composé binaire	57
5.1	Photographie du cristal BZB : $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$. (Mesure en millimètre)[14]	71
5.2	l'évolution de l'énergie en fonction du volume pour les composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (bleu), et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (noire).	73
5.3	Structures cristallines du $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (à gauche groupe mm2) et du $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (à droite groupe mm2), projetés le long de la direction [001].	75
5.4	la structure cristalline du $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ projeté le long des directions [001] et [010], respectivement, où les groupes ZnO_4 sont représentés par des tétraèdres avec des croix [31].	77
5.5	: le diagramme de poudre XRD observée de l'échantillon poly-cristallin du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (a) et un cristal unique (b). [31]	78
5.6	: spectre d'analyse XPS des micros cristaux $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ [31]	78
5.7	: représentation du spectre d'analyse XPS à haute résolution pour les niveaux des cœurs Bi 4f, Zn 2p, B 1s, et O 1s des micros cristaux $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ [31]	80
5.8	structure de bande du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ calculée par la EV-GGA (a) et la GGA (b), montrant le niveau de Fermi au niveau zéro eV.	82

5.9	la densité d'états totale et partielle (états/eV unité de cellule) du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ en utilisant EV-GGA. (a) la densité d'états totale, (b) les densités d'états partielles B- <i>p</i> et Bi- <i>d</i> (états/eV unité de cellule), (c) les densités d'états partielles Bi- <i>f</i> (états/eV unité de cellule), (d) les densités d'états partielles B- <i>s</i> et Bi- <i>p</i> (états/eV unité de cellule), (e) les densités d'états partielles O- <i>s/p</i> et Bi- <i>s</i> (états/eV unité de cellule), (f) les densités d'états partielles Zn- <i>s/p</i> (états/eV unité de cellule), (g) les densités d'états partielles Zn- <i>d</i> (états/eV unité de cellule)	83
5.10	densités d'états partielles du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	84
5.11	structure de bande à gauche et densité d'état totale à droite du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, calculée par l'approche EV-GGA.	85
5.12	à droite représentation 3D des différent polyèdres et à gauche représentation des liaisons distinctes existantes dans le composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	88
5.13	représentation des bassins atomiques des ions (Bi et O) dans le composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (en haut), et dans le composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (en bas)	90
5.14	représentation de l'isosurface négative du champ du Laplacien en bleu et de la densité en vert du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$. L'échelle des longueurs est en Bohr/électron.	91
5.15	de gauche à droite respectivement, (a) le Laplacien, (b) la représentation du gradient donnant les bassins atomiques, (c) la topologie de de la densité électronique, et (d) la topologie du Laplacien du composé ionique la pérovskite CsHgO_3	97
5.16	Les bassins atomiques pour les atomes Cs (à gauche en haut), Hg (à droite en haut) et O (à gauche en bas) dans la pérovskite CsHgO_3 . L'échelle de couleur représente le logarithme de la densité électronique. Tout à droite en bas : les trois bassins atomiques reliés entre eux	99
5.17	en rouge claire au centre l'atome Hg, en doré l'atome O et en bleu claire l'atome Cs, pour les petites boule, on peut voire : en bleu les BCP, en vert les RCP et en rouge les CCP, les basins sont centré par leur atome respectives et délimité par les points critiques	101

5.18	représentation 3D des bassins atomiques des (a) LiCaF_3 famille $\mathfrak{R}11$, LiZnCl_3 famille $\mathfrak{R}9$ et LiBeI_3 famille $\mathfrak{R}13$	101
5.19	représentation 3D des familles de pérovskites [43]	103
5.21	Classification topologique des différents famille de pérovskites halogé- nures en fonction de la taille des relations ioniques, ref [43]	106
5.22	Représentation des attracteurs non nucléaires sur une pérovskite métal- lique	107
5.23	Représentation des octaèdres MX_6 sur une structure pérovskite type AMX_3	113
5.24	à droite évolution de l'énergie totale en fonction des volumes de bassins Ba, Hf et O. et à gauche Répartition des électrons sur le BaHfO_3	114

Liste des tableaux

5.1	paramètres structurales des composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, comparés à l'expérience [12]	75
5.2	positions de Wykoff comparés à l'expérience du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	77
5.3	positions de Wykoff comparés à l'expérience du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	81
5.4	: les points critiques de liaison et les rayons ioniques (R1 et R2) sont donnée en Bohr, les angles ($r_1 - r_2$) en ($^\circ$), les densités de liaison $\rho_b(r)$ et l'ellipticité ϵ , cas du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	87
5.5	présentation du volume, la charge, et le transfert de charge \mathcal{CT} des bassins atomiques pour les composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	89
5.6	Moments dipolaires μ et quadripolaires α des composés $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$	94
5.7	charge topologique d'un ensemble de pérovskite type AMX_3 , ici la charge est en unité d'électron	102
5.8	partition QTAIM de compressibilité et du bulk modulus dans les contributions de bassins atomiques, (f_Ω) représente le facteur d'occupation	111
5.9	volumes topological (en a.u) des composés BaHfO_3 et SrHfO_3 vs pressure	112
5.10	Charge topologique des composés BaHfO_3 and SrHfO_3 en fonction de la pression	114

Résumé

L'observation que certaines propriétés attribuées à des atomes et des groupes fonctionnels sont transférables d'une molécule à une autre a joué un rôle clé dans le développement de notre compréhension de ses propriétés microscopiques des solides cristallins. L'enjeu de ce travail est de familiariser le lecteur à l'utilisation des outils puissants comme le principe de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM). Dans ce contexte, deux applications ont été présentées pour illustrer la fiabilité de cette théorie. Dans la première application, on s'est focalisé à montrer la relation qui existe entre la forme et la topologie atomique de la densité de charge et la compréhension des propriétés optiques et dipolaires de deux composés assez complexes, le $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et le $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Dans la deuxième application, une étude de l'effet de la pression a été menée sur un ensemble de composés pérovskites. Le fait que la QTAIM permet de faire une décomposition des unités cellulaires en domaines qualitatifs dites bassins atomiques, on a pu discuter la nature de la liaison chimique dans ces systèmes par une représentation graphique de la densité d'électrons le long de leurs laplacien des surfaces des bassins d'attraction. Les bassins atomiques étant purement ioniques, nous avons pu identifier que la pression ne touche que les anions constituant ces composés.

Abstract

The observation that some properties attributed to atoms and functional groups are transferred from one molecule to another plays a key role in developing our understanding of the microscopic properties of crystalline solids. The aim of this work is to familiarize the reader with the use of powerful tools such as the principle of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). In this context, two applications have been presented to illustrate the reliability of this theory. First of all, we have focused to see the relationship between the atomic topology the charge density and the understanding of optical and dipolar properties of two fairly complex compounds, $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Secondly, a study of the effect of pressure was carried on a set of perovskite compounds. The QTAIM that made it possible to make a decomposition of units cell in the qualitative areas called atomic basins, we could discuss the nature of the chemical bond in these systems by a graphic representation of the electron density along their Laplacian surfaces of basins attractor. The atomic basins being purely ionic, we identified that pressure affected only the anions constituting these compounds.

Chapitre 1

Introduction générale

POUR avoir un fondement mathématique des liaisons chimiques vues par la théorie de Lewis [1], une approche basée sur l'analyse de la topologie de la densité électronique est proposée. Cette idée s'inspire de la cartographie où les géographes ont l'habitude de partager la terre en bassins de rivière, lacs, océans etc... Un bassin est l'endroit où chaque goutte d'eau termine son existence. De la même façon, les mathématiciens ont généralisé ce type de concept dans une théorie dite théorie des systèmes dynamiques. Le partage de l'espace est conditionné par la nature de la fonction mathématique utilisée et l'information physico-chimique qu'elle possède. Dans les années 1960 Bader [2], à proposé d'effectuer une analyse topologique de la plus simple des fonctions locales, à savoir la densité électronique, cette théorie est dite : théorie de l'atome dans les molécules (AIM), qui représente un outil essentiel dans notre travail de thèse. La densité électronique est la grandeur naturellement utilisée par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode de la chimie quantique est devenue depuis une vingtaine d'années, une méthode incontournable car elle permet d'appréhender des systèmes assez complexes par un coût de calcul modeste. L'observation que certaines propriétés attribuées à des atomes et des groupes fonctionnels sont transférables d'une molécule à l'autre a joué un rôle clé dans le développement de l'outil d'analyse de la densité électronique. Cette observation fournit une base pour le groupe additivité et est illustrée par la constance des contributions de groupes thermodynamique et les propriétés spectroscopiques. Notre choix dans cette thèse c'est porté sur le calcul des propriétés locales via l'approche atome dans une molécule (AIM). En

premier lieu sur deux composés, le $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ et le $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [3] : la cause de ce choix réside dans le comportement local des électrons de ces composés lorsque ces derniers sont soumis à un champ électrique. En fait, lorsque le champ électrique appliqué est linéaire, il influence drastiquement sur la densité électronique de nos deux composés. Il résulte un mouvement d'électrons distordant cette densité. Ici, on peut parler de phénomène d'hyper polarisabilité. A l'issue de ce comportement, nous avons choisi d'entamer une analyse détaillée de la densité de charge des composés $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Nous étudierons ainsi l'asymétrie supposée des densités locales, qui laisse à entrevoir la possibilité d'un phénomène de génération du second harmonique. Ce processus non linéaire se manifeste lors d'un effet appelé « head to tail », une description rigoureuse nécessite ainsi un nouveau outil, sujet de notre thèse.

Une deuxième partie de notre travail est de faire une étude systématique des propriétés locales des composés pérovskite oxyde type AMX_3 [4, 5]. Dans cette étude nous allons voir comment la décomposition des propriétés thermodynamiques peuvent conduire à élaborer une nouvelle base de données pour la classification des pérovskites. Nous verrons aussi comment on peut comprendre l'effet de la pression sur ces derniers, en fait, seuls les anions type oxygène semblent être affectés par cette pression.

Ainsi, pour familiariser le lecteur aux notions fondamentales de l'AIM, un premier chapitre (2) est présenté donnant les points fondamentaux de cette théorie. Dans le chapitre (3) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenues. Du point de vue pratique et dans le souci d'enrichir notre quête vers la compréhension du sujet traité, nous avons abordé un chapitre (4), présentant l'algorithme de subdivision adoptée dans nos composés cristallines. Rétrospectivement, nous avons structuré le chapitre des résultats comme un guide pour l'utilisation du code **critic**. Il s'est avéré que le Laplacien forme une base plus informative que la densité de charge elle-même, des chemins de liaisons et des procédures numériques des calculs des bassins et les propriétés locales sont aussi présentés. De cette manière nous atteignons à une description quantitative de la topologie de la densité électronique, nous donnons ainsi un outil plus adéquat à l'analyse de nature chimique des solides avec une méthode plus sophistiquée et de loin plus précise. La

dernière partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Le chapitre (5) fait le point sur l'étude des propriétés locales via l'approche de la topologie de la densité électronique des composés $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ainsi qu'un ensemble important de pérovskite de type AMX_3 . Dans la lignée des chapitres précédents, nous présentons nos résultats dans ce chapitre. Une étape incontournable de l'évaluation de notre étude est de relier les propriétés globales à ceux prédit localement. Ce chapitre a été rédigé en premier lieu, en mettant en exergue le lien entre les propriétés physiques et le concept lui-même de la Génération de seconde harmonique. En deuxième lieu, une étude complète des propriétés locales statiques des pérovskites et les effets émergeant si ils sont soumis à l'effet d'une pression . Nous verrons en conclusion (6) que ce travail ouvre des perspectives intéressantes notamment sur les problèmes que rencontre l'approche AIM pour analyser les liaisons covalentes et additive.

Bibliographie

- [1] R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier. Chemical Bonding and Molecular Geometry From Lewis to Electron Densities. Oxford University Press, 2001.
- [2] Bader, R. F. W. Atoms in Molecules : A Quantum Theory ; Oxford University Press : Oxford, 1990.
- [3] **I. Merad-Boudia**, A.H. Reshak, T. Ouahrani, Z. Bentalha, Density functional theory calculation of the optical properties and topological analysis of the electron density $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (M=Ca,Zn) compounds, *J. Appl. Phys.* 113, (2013) 083505 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4792733>
- [4] B. Lasri, **I. Merad Boudia**, and T. Ouahrani, Full potential calculations and atom in molecule analysis of the bonding properties of perovskites Borides XRh_3B (X=Dy, Ho, Er), *EPJ Web of Conferences* **44** (2013) 03002 doi: 10.1051/epj-conf/20134403002
- [5] T. Ouahrani, **I. Merad-Boudia**, H Baltache, R Khenata, and Z Bentalha, Effect of pressure on the global and local properties of cubic perovskite crystals *Phys. Scr.* **84** (2011) 025704. doi: 10.1088/0031-8949/84/02/025704

Chapitre 2

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

IL est bien connu que les atomes s'assemblent en molécule en mettant en commun ou en cédant des électrons. Le but étant que la molécule soit plus stable que chaque atome isolé. Ainsi, dans certains cas, des électrons seront cédés d'un atome à un autre afin que chacun des deux atomes atteigne un état stable. Dans certains cas, l'attraction réciproque entre des atomes, la liaison entre eux, se justifiera par le fait qu'ils sont chargés de signes contraires (+/-). Il peut y avoir des liaisons basées sur la simple attraction électrostatique (Forces de Coulomb) ou basée sur le partage d'électron de façon équitable ou pas entre les atomes. Expliquer comment les atomes sont unis est aussi ancien que la notion d'atome elle-même. Les philosophes et les alchimistes ont évoqué la notion d'atomes crochus (pour qu'ils s'accrochent entre eux), au même titre que l'acidité était expliquée par des atomes piquants et l'alcalinité par la présence d'atomes râpeux. D'autres interprétations de la liaison chimique, dès le début du XIIe siècle, supposaient que certains types d'espèces chimiques étaient liés par certains types d'affinité chimique.

Beaucoup de méthodes ont été proposées pour obtenir une approximation de l'équation de Schrödinger afin de prédire et comprendre des propriétés de quelques systèmes qui nous intéressent. Tel que l'énergie, la densité de charge, les liaisons, la structure, la stabilité structurale, et les propriétés magnétiques de la matière. Le professeur Richard F. Bader

(les années 1990) a été le premier à utiliser une approche topologique pour décrire les molécules dans le cadre de la théorie AIM et a proposé une définition mathématique de la liaison chimique [1].

2.1 La Théorie de l'atome dans une Molécule

L'approche Atomes dans les molécules, **A**toms **I**ncide **M**olecules (AIM) ou théorie quantique des atomes dans les molécules [1] (en anglais QTAIM) 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 de la liaison, l'AIM permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base d'atome, en divisant l'espace en volumes atomiques. Contenant chacun exactement un noyau, développée par le professeur Richard Bader dès le début des années 1960, elle est devenue progressivement dans les dernières décennies une théorie pour proposer des réponses à certaines questions sur les systèmes chimiques. En QTAIM, un atome est défini comme un système propre, pouvant transporter de l'énergie et de la densité électronique, qui est localisé dans l'espace tridimensionnel. Chaque atome agit comme un attracteur local de la densité électronique. Et peut ainsi être défini en termes de courbures locales de la densité électronique. L'étude mathématique de ces comportements est référée dans la littérature comme « topologie de densité de charge ou densité électronique » [2].

2.1.1 La densité de charge ou densité électronique

La recherche des informations exactes à partir de la fonction d'onde présente quelques problèmes : le premier est que la fonction d'onde est très complexe. Ceci peut être surmonté en la multipliant avec son complexe conjugué ψ^* , qui est égale au carré de la valeur absolue de la fonction d'onde $|\psi|^2$ dans cette voie la partie complexe disparaît. Le second problème, vient du principe d'incertitude d'Heisenberg : où il n'est possible au même temps de déterminer la position d'une particule et sa vitesse avec une précision égale. Ainsi, les particules mouvant avec le temps, la fonction d'onde varie aussi avec le temps. La solution de ce problème est que pour les électrons dans des atomes ou dans des molé-

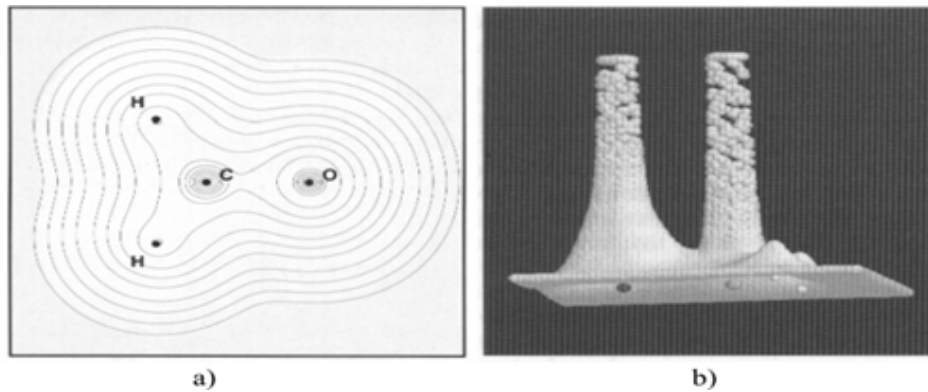


FIGURE 2.1 – : a) tracé de contour de la densité de charge du méthanal dans son plan de symétrie. b) le tracé en relief correspondant à la figure a) [3]

cules la valeur de $|\psi|^2$ est indépendante du temps, tant que l'atome ou la molécule est dans un état d'énergie bien définie.

Les calculs qui ont été effectués tous résultent dans des molécules qui ont un état d'énergie définie. On peut donc utiliser $|\psi|^2$ sans en préoccupant de l'issue du temps. Dans cette voie on n'a pas besoin d'être inquiété sur la perte de précision. Le dernier problème est que les particules se déplacent dans un espace tridimensionnel, dont elles sont décrites par quatre coordonnées, trois spatiales et une coordonnée de spin. Avec N électrons dans le système, la fonction d'onde est décrite par $4N$ coordonnées, dénoté par Q . Ce problème est contourné en intégrant partout, premièrement les coordonnées spatiales des électrons et ensuite faire une sommation des coordonnées de spin, dénoté par $\int d\tau'$. Par la multiplication de celle-ci avec le nombre d'électrons N dans la molécule on obtient la densité de charge $\rho(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\tau' \psi^*(Q) \psi(Q) \quad (2.1)$$

Un autre grand détail est ce que c'est possible d'obtenir la densité de charge de la molécule expérimentalement par rayon **X**.

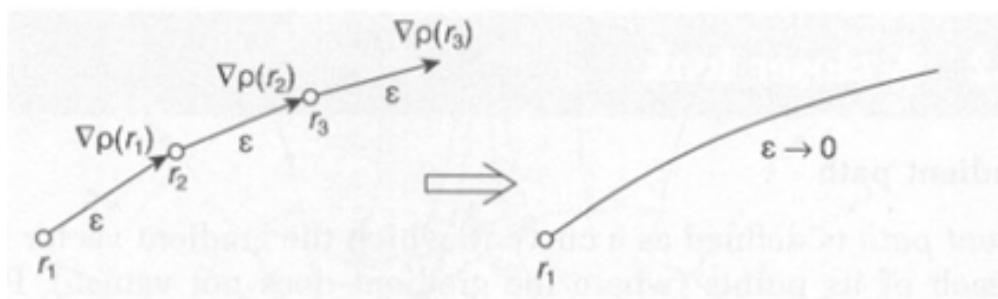


FIGURE 2.2 – explication de la construction du chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu [3]

2.1.2 Visualisation de la densité de charge

Maintenant que nous avons validé notre utilisation de la densité de charge, la question est comment faire pour utiliser les informations qui sont fournies. La première voie de la représentation de la densité de charge est simplement de faire des tracés de contour ou de relief (fig 2.1 (a) et (b)).

Le problème avec la grande densité des électrons autour des noyaux est qu'on ne peut pas observer les fines détails n'importe où dans la molécule. La première voie pour résoudre ce problème est de redimensionner la densité électronique enfermée aux noyaux. Le redimensionnement présente des approximations ou l'incorporation de quelques données empiriques. Au lieu d'utiliser ces approximations ; Bader fait utiliser des fonctions mathématiques, le gradient.

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 $\nabla\rho$. A partir du chemin du gradient on peut construire en évaluant $\nabla\rho$ à un point une tangente à la longueur donnée ε . A ce nouveau point $\nabla\rho$ est encore évaluée et la procédure est répétée résultant des petits segments de vecteur construisant à des parcelles de trajectoire. En réduisant la distance entre les vecteurs, $\varepsilon \rightarrow 0$, le chemin du gradient devient une ligne continue (figure 2.2).

Le chemin du gradient peut être vu comme une théorie mathématique, elle a vivement définie 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,

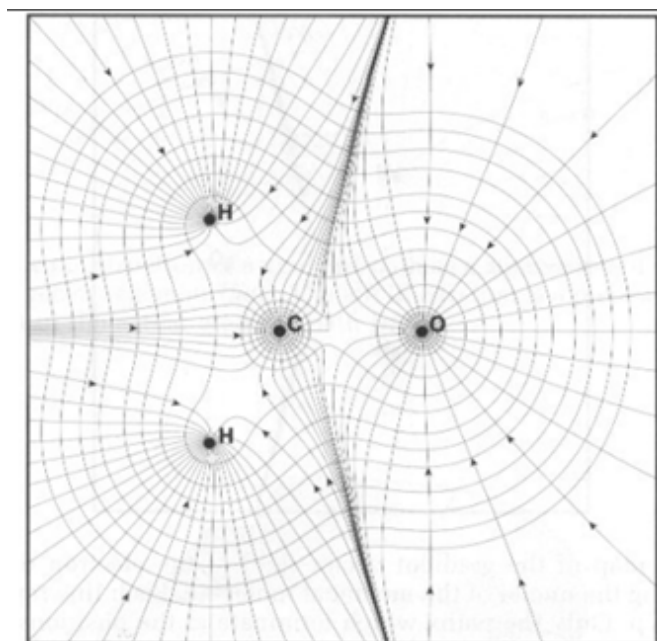


FIGURE 2.3 – le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge [3]

le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron. Sur la figure 2.3 on voit bien que les lignes de champs sont toutes perpendiculaires aux lignes du contour. Il y a seulement un gradient à tous points donnés dans l'espace. Cependant, nous savons que deux chemins du gradient ne traverseront jamais l'un le long de l'autre $\nabla\rho \neq 0$. 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 les terminus auront lieu quand $\nabla\rho = 0$. En regardons encore la figure 2.3 on voit que tous les lignes de champs visibles 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.

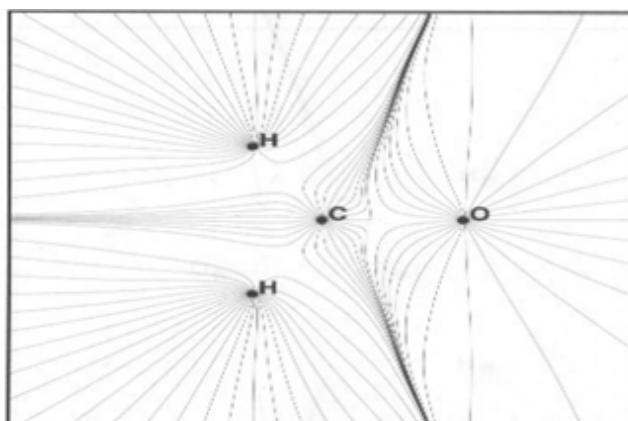


FIGURE 2.4 – le champ de gradient du méthanal [3]

2.1.3 L'atome moléculaire

Maintenant avec les informations sur les propriétés des chemins du gradient, nous continuons dans la théorie. En enlevant les contours de la figure 2.3 résulte la figure 2.4, qui révèle une autre propriété de comment regarder le champ du gradient dans une molécule. Chaque atome dans la molécule possède un domaine défini, d'où provient le terme « atoms incide molecule ». Chaque ligne dans le domaine termine dans le noyau de l'atome, dont il n'y a pas de chevauchement entre ces domaines. On voit que tous les lignes pointent vers le noyau qui est appelé attracteur. Toutes les lignes dans un domaine sont appelé bassin d'atomes. Le terme atome moléculaire est défini comme l'union entre le noyau et le bassin.

La figure 2.5 est une représentation graphique de l'atome moléculaire de l'oxygène dans le méthanal. Il n'y a pratiquement pas de lignes originaires du côté où d'autres atomes dans la molécule sont présent, alors qu'un nombre multiple de lignes sont venue du côté de la molécule où l'atome d'oxygène est libre. Il n'y a pas donc de chemins du gradient à la droite du noyau de l'oxygène, ceux-ci doivent aller vers d'autres noyaux dans la molécule.

Parmi les propriétés du bassin atomique qui sont connue, et qui peuvent être calculées. Premièrement le volumes d'espace d'atome et son bassin occupé, $V(\Omega)$. En suite est la population électronique, $N(\Omega)$. En fin le calcul d'intégration de la densité électronique sur le volume du bassin. Le chemin du gradient, peut atteindre des valeurs lointaines, alors

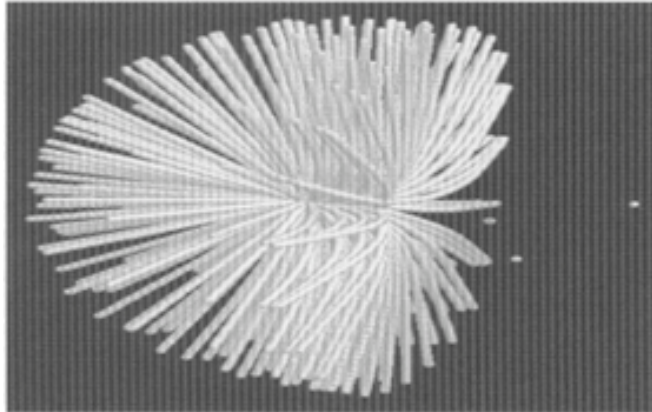


FIGURE 2.5 – représentation 3D du bassin atomique de l’atome d’oxygène dans le méthanal. Les lignes sont des chemins de gradient qui terminent au noyau d’oxygène. Les petits points sont des atomes, une de carbone et les deux d’hydrogènes [3]

une valeur du Cutoff est choisie.

2.1.4 Les 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 déterminé par l’équilibre des forces des noyaux voisins qui s’exerce sur les électrons. Un point critique (CP) dans la densité électronique est un point de l’espace où la première dérivée de la densité disparaît :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \longrightarrow \begin{cases} = \vec{0} \\ \text{généralement } \neq \vec{0} \text{ (dans les autres points)} \end{cases} \quad (2.2)$$

Où le vecteur zéro signifie que chaque dérivée individuelle dans l’opérateur du gradient $\vec{\nabla}$ est nul et pas juste leurs somme. Le gradient d’une fonction scalaire tel que $\rho(\vec{r})$ dans un point de l’espace est un vecteur que se dirige dans la direction où $\rho(\vec{r})$ subi le grand

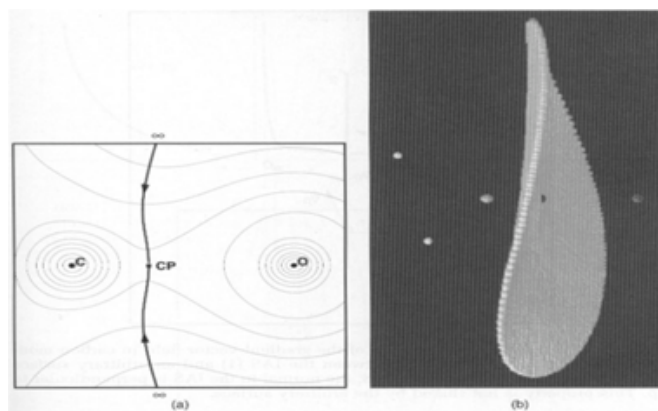


FIGURE 2.6 – Figure a : deux chemins du gradient terminant à un point critique Figure b : les chemins de toutes les directions terminent en point constituant une surface, avec le point critique au centre [3]

taux d'accroissement et a une grandeur égale au taux d'accroissement dans cette direction. Le maximum dans la position du noyau constitue un type de *CP* point critique nucléaire (NCP).

La figure 2.6 montre le CP au centre, ce point est situé entre les atomes de carbone et d'oxygène, ce point est appelé point critique de liaison. On peut distinguer parmi ces points un minimum local, un maximum local, ou un point selle en prenant en considération la seconde dérivée. Il y a neuf seconde dérivée de $\rho(\vec{r})$ qui peut être arrangées dans la matrice Hessienne, où quand elle est évaluée au CP localisés au r_c , elle est écrite comme suite :

$$A(r_c) = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial yx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial zx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial zy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{array} \right)_{r=r_c}, \quad (2.3)$$

La matrice Hessienne peut être diagonalisée par ce qu'elle est réelle et symétrique. La diagonalisation de $A(r_c)$ est équivalente à la rotation de système de coordonnées $\mathbf{r}(x, y, z) \rightarrow \mathbf{r}(x', y', z')$ en superposant les nouveau axe 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 :

$$A(r_c) = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{array} \right)_{r=r_c} = \left(\begin{array}{ccc} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{array} \right) \quad (2.4)$$

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 coordonnées. La trace de la matrice Hessienne de densité est connue comme le Laplacien de la densité $[\nabla^2(\rho)]$ et quand $x = x', y = y'$, et $z = z'$ elle est donnée comme suit :

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}}_{\lambda_3} \quad (2.5)$$

Les points critiques sont classifiés suivant leur rang (ω) et signature (σ) et sont symbolisés par (ω, σ) . Le rang est un nombre des valeurs propres non nul de ρ au point critique. 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 généralement dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours $\omega=3$. La signature est la somme algébrique des signes des courbures, c.-à-d. chacun des trois valeurs courbatures contribuent par ± 1 . Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles [4] :

- (3,-3) les trois courbures négatives : ρ est un maximum local.

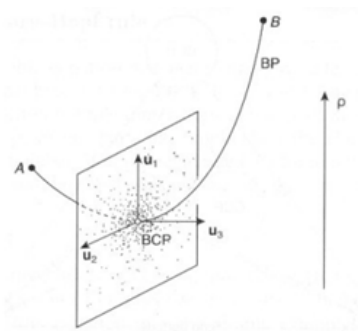


FIGURE 2.7 – le point critique de liaison BCP est un minimum concernant une des trois valeurs propres [3]

- (3,-1) deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan définie par les valeurs propres mais il est un minimum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- (3,+1) deux courbures positives : ρ est un minimum dans le plan définie par les valeurs propres correspondantes et un maximum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- -(3,+3) les trois courbatures sont positives : ρ est un minimum local.

Chaque type de point critique décrit ci-dessus est identifié avec un élément de la structure chimique :

- (3,-3) point critique nucléaire (NCP) ;
- (3,-1) point critique de liaison (BCP) ;
- (3,+1) point critique de ring ou de cycle (RCP) ;
- (3,+3) point critique cage (CCP).

Le nombre et le type des points critiques qui peut coexister dans une molécule ou un cristal satisfait la relation suivante :

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{molécules isolé}) \\ 0 & (\text{cristaux}) \end{cases} \quad (2.6)$$

Où n indique le nombre d'indice de type de CP. La première équation est connue

comme la relation de Poincaré-Hopf et s'applique pour les systèmes isolés et finis tel qu'une molécule, la seconde équation est connue comme l'équation de Morse et s'applique au cas des réseaux périodiques infinis.

2.1.5 Le Laplacien et l'ellipticité

Antérieurement on a montré que l'évaluation de la matrice Hessienne résulte trois valeurs propres. En prenant la somme des trois valeurs propres, résulte dans le Laplacien de densité électronique noté par $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Le Laplacien révèle encore une finesse de détail sur la densité de charge. Le Laplacien n'est pas évalué seulement aux points critiques mais sur la molécule ou le cristal entier où le champ de gradient existe. Quand $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ le point évalué est une charge localement diminuée, cela signifie que $\rho(\vec{r})$ est inférieur à la valeur moyenne dans la petite sphère autour de \vec{r} . De même pour $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$ le point est localement concentré. Ainsi le laplacien montre la concentration et la déplétion de charges. De cette façon les détails des coquilles autour des noyaux peut être observé. Le laplacien montre une grande correspondance avec le model de Lewis et le model de répulsion Shell Valence de pair d'électron (VSEPR) [5].

Pour rendre le Laplacien plus intuitive, le terme $L(\vec{r})$ est introduit, ceci est égale au négative du Laplacien, $L(\vec{r}) = -\nabla^2\rho(\vec{r})$. De cette façon $L(\vec{r})$ est négative quand elle est évaluée au point de déplétion de charge et positive dans un point de concentration de charge. Une autre propriété qui vient des valeurs propres est l'ellipticité, qui détermine la direction, chemin de liaison. L'ellipticité est évaluée au point critique de liaison et calculée en divisant les valeurs propres négatives, $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$.

Les principaux constats de l'approche AIM sont :

- * une molécule ou un cristal peuvent être divisés de manière unique en un ensemble de volume atomique.
- * ces volumes sont séparés par une série de surfaces aux travers desquelles : le champ vectoriel du gradient de densité électronique n'a pas de Flux : $\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{0}$
- * les propriétés atomiques comme la charge atomique, le moment dipolaire et les énergies peuvent être calculées en intégrant les opérateurs correspondant sur le volume atomique.
- * deux atomes sont liés si leurs volumes possèdent une interface inter atomique commune.

* les points critiques sont classés comme suite :

- (3,+3) : trois valeurs propres positives, ce point critique est un minimum local du potentiel V.
- (3,+1) : deux valeurs propres positives et une négative, ce point critique est un minimum selon deux coordonnées et un maximum selon une, c'est un point selle.
- (3,-1) : une valeur propre positive et deux négatives, soit un minimum selon une coordonnée et un maximum selon les deux autres, on parlera, ici aussi, de point selle.
- (3,-3) : trois valeurs propres négatives, soit un maximum local du potentiel V.
 - Les points critiques peuvent être classifiés selon la dimension de leurs bassins attractifs ou répulsifs.
 - Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :
 - NCP (nuclei critical point) : point critique de noyau.
 - BCP (bond critical point) : point critique de liaison.
 - RCP (ring critical point) : point critique de cycle.
 - CCP (cage critical point) : point critique de cage.
 - Les liaisons inter atomiques sont classés soit comme confinée ou apportée, selon le Laplacien de la densité électronique au point critique qu'il soit positif ou négatif, respectivement.
 - La tension géométrique de la liaison peut être évaluée en examinant la déviation du point critique liant à partir des axes inter atomiques entre les deux atomes.

Bibliographie

- [1] R. F. W Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990),
- [2] R. F. W Bader, *Chem. Rev.*, **91**, (1991) 893–928.
- [3] P. Popelier, *Atoms in Molecules : An Introduction*, Prentice Hall, Harlow, U.K. 2000
- [4] R. F. W Bader, *Theor. Chem. Acc.*, vol. **105**, (2001) 276–283
- [5] G. N. Lewis, *Valence and structure of atoms and Molecules*, Dovers, New York, (1966)

Chapitre 3

Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

3.1 Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste

3.1.1 Equations de Schrödinger

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

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (3.1)$$

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

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

$$(T + U + V + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (3.2)$$

où l'on définit les termes comme suit :

◇ Énergie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (3.3)$$

◇ Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

◇ Énergie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (3.5)$$

◇ Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (3.6)$$

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

◇ Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (3.7)$$

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

◇ Énergie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.8)$$

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

Minimisation de l'énergie

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

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation (3.1) exige des moyens encore inexistant aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps (3.1) : où E est l'énergie de l'état fondamental, décrit par Ψ .

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

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

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (3.9)$$

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

succès de la DFT sont bâtis.

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

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

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

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

$$V(\vec{r}) \longrightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (3.10)$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3 \vec{r}_2 \dots \int d^3 \vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.11)$$

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

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

$$\rho_0(\vec{r}) \longrightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \longrightarrow V(\vec{r}) \quad (3.12)$$

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

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

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

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

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

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = 1 \quad (3.13)$$

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

traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (3.13) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [11] :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e^{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (3.14)$$

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

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

$$\begin{aligned} E_{tot}^{KS} &= \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}}_{E_H} \\ &- \underbrace{\int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (3.15)$$

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

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

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

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{\mathcal{H}^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (3.16)$$

avec

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (3.17)$$

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = - \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (3.18)$$

et également

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (3.19)$$

Dans les équations (3.16), ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (3.20)$$

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

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (3.21)$$

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

Le problème connu sous le nom de self-interaction, qui résulte de l'utilisation de fonctions d'onde indépendantes, est aussi un point important à mentionner. Du fait que la densité amalgame tous les électrons, le terme de Hartree de l'énergie (éq. (3.15)) contient des termes en trop : tout se passe comme si chaque électron était en interaction coulombienne avec lui-même, en plus des autres. Ce problème peut être circonvenu dans de très nombreux cas [14], mais pas de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [15].

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

3.2.1 Échange et corrélation

Position du problème

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

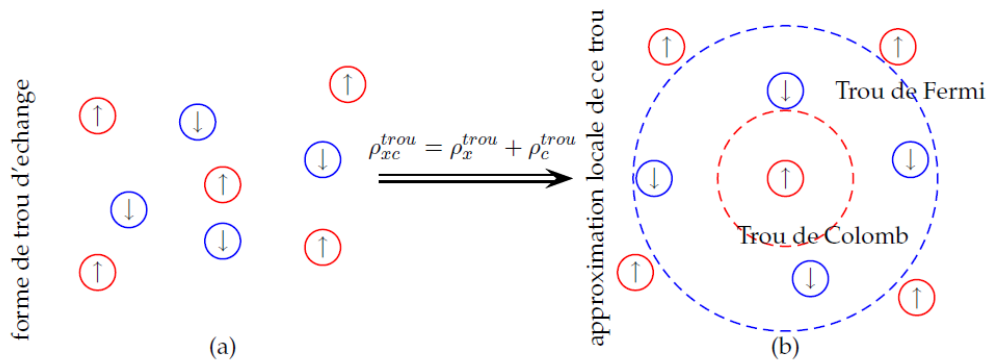


FIGURE 3.1 – (a) la forme du trou d'échange. (b) approximation locale de ce trou

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

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

On peut la définir de la manière suivante :

$$\rho_2(r, r') = \rho(r)\rho(r')(1 + f(r, r')) \quad (3.22)$$

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

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

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

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

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

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

$$h_{xc}(r, r') = \frac{\rho_2(r, r')}{\rho(r)} - \rho(r') \quad (3.23)$$

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

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

$$\int dr' h_{xc}(r, r') = -1 \quad (3.24)$$

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

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

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_2(r, r')}{|r - r'|} \quad (3.25)$$

soit en fonction de h_{xc} :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)h_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (3.26)$$

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

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

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

$$h_{xc}(r, r') = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r, r') + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r, r') \quad (3.27)$$

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

$$\int dr' h_x(r, r') = -1 \quad (3.28)$$

ce qui signifie que la correction à la self-interaction est apportée par le trou d'échange. On peut aussi ajouter que la distribution de charge qui lui est associée possède a priori une symétrie relativement basse, puisque sa forme dépend de la densité électronique. Le trou de corrélation h_c possède des caractéristiques différentes. À cause des équations (3.24, 3.28), il vérifie nécessairement :

$$\int dr' h_c(r, r') = 0 \quad (3.29)$$

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

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

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

$$V_H^\lambda = \int dr \rho(r') \frac{\lambda}{|r - r'|} \quad (3.30)$$

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

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} &= \int_0^1 dE_{xc}^\lambda \\ &= \int_0^1 d\lambda \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^\lambda(r, r')}{|r - r'|} \\ &= \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (3.31)$$

avec

$$h_{xc}^-(r, r') = \int_0^1 d\lambda h_{xc}^\lambda(r, r') \quad (3.32)$$

Tout ceci nous donne un schéma de principe pour déterminer les termes d'échange-corrélation, puisque la connaissance de h_{xc}^- nous mène directement à l'énergie, puis au potentiel d'échange-corrélation. La détermination ab initio du trou d'échange-corrélation n'est malheureusement possible que dans des cas triviaux. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation doit donc reposer sur un certain nombre d'approximations [9]. En pratique, on pourra se servir de la sommation de l'équation (3.28) pour contrôler la qualité de l'approximation utilisée pour l'échange. Le terme de corrélation semble a priori beaucoup plus complexe à traiter, à cause de sa topologie à six dimensions (trois coordonnées par électron). Néanmoins, en tenant compte de la symétrie sphérique de l'interaction coulombienne, une bonne approximation du trou de corrélation pourra se contenter, dans un premier temps, de reproduire les propriétés de la moyenne sphérique de ce trou, déjà moins complexe.

3.2.2 Approximation de la densité locale

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

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

$$E_{xc}^{LDA} = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (3.33)$$

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

Schéma de paramétrisation de la LSDA

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

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

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

$$E_{xc} = -3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4} \right] \quad (3.34)$$

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

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

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

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

3.2.3 Approximation du gradient généralisé :

La GGA

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

$$E_{xc}^{GEA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)]dr + \int B_{xc}[\rho(r)]|\nabla\rho(r)|^2 dr + \dots \quad (3.35)$$

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (3.36)$$

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

où encore

$$E_{xc}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int f[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (3.37)$$

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F[s(r)] d^3r \quad (3.38)$$

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

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

$$F^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645s \arcsin h(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \arcsin h(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (3.39)$$

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

$$F^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\vartheta}{\kappa}s^2} \quad (3.40)$$

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

$$F^{WC}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{x}{\kappa}} \quad (3.41)$$

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

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

La EVGGA

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

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

Méthode des ondes planes augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (3.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

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

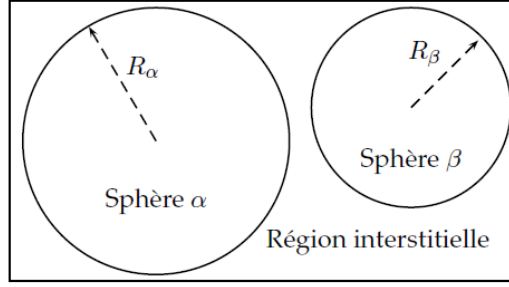


FIGURE 3.2 – Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

$$\begin{cases} \varphi_S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) \mathcal{Y}_{lm} \\ \varphi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} \end{cases} \quad (3.42)$$

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

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.43)$$

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

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2}{dr^2} \quad (3.44)$$

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

représentations définies dans les expressions (3.49) soient continues sur les limites des sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) \mathcal{Y}_{lm}^*(k+g) \quad (3.45)$$

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

Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [30] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW. Car le problème était que les $u_l^\alpha(r', E)$ doivent être construits à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché. Il serait utile de récupérer u_l^α parmi les quantités connues. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisé augmentée permet de faire. En effet si on a calculé le u_l^α pour une certaine énergie E_i alors on peut faire un développement de Taylor [31] :

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial E} \Big|_{E_i} + \mathcal{O}[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (3.46)$$

$$u_l(\varepsilon_k^n, r) = u_l(E_i, r) + (\varepsilon_k^n - E_i) \dot{u}_l(E_i, r) + \mathcal{O}[(\varepsilon_k^n - E_i)^2] \quad (3.47)$$

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans la APW

pour l'énergie E_0 fixe, donne définition à LAPW. Mais il reste à déterminer la différence d'énergie ($\varepsilon_k^n - E_i$) et le coefficient B_{lm} qu'on va introduire :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r, E_i) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_i)] \mathcal{Y}_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (3.48)$$

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

La définition finale de LAPW est la suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)] \mathcal{Y}_{lm} & \text{pour } r \in S \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+\vec{k})r} & \text{pour } r \in I \end{cases} \quad (3.49)$$

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

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

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la

méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Bibliographie

- [1] D.R. Hartree. “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field”. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, (1928) 89–110.
- [2] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». *Phys. Rev.* **81**, (1951) 385–390.
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
- [4] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [5] P. H Ohneberg, W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. *Phys. Rev.* **136**, (1964) B864–B870.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham. “Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Phys. Rev.* **140**, (1965) A1133–A1138.
- [7] L.H. T Homas. “The Calculations of Atomic Fields”, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [8] E. Fermi. “Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprieta dell’Atomo”. *Rend. Accad. Lincei* **6**, (1927) 602.
- [9] R.O. Jones, O. Gunnarsson. “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Rev. Mod. Phys.* **61**, (1989) 689–746.

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

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

Chapitre 4

Algorithme de subdivision

LES techniques de subdivision peuvent être générées selon le nombre de points de division a priori connu. Elles sont basées sur des algorithmes récursifs de grandeurs variables. Une technique très répandue est celle du diagramme de Voronoï [1], aussi appelé décomposition de Voronoï ou partition de Voronoï, polygones de Voronoï, qui représente une décomposition particulière d'un espace métrique déterminée par les distances à un ensemble discret d'objets de l'espace. OCTREE intègre les propriétés atomiques en utilisant la subdivision hiérarchique de l'unité de cellule. Cette subdivision peut être aussi considéré comme une construction adaptative de grille. Par exemple,

- • Dans le cas d'un octree de type "point région PR ", le nœud mémorise explicitement un point tridimensionnel qui est le "centre" de la subdivision pour ce nœud, le point définit alors l'un des coins de chacun des huit enfants. Le nœud racine d'un octree de type PR peut représenter un espace infini.
- • Dans le cas d'un octree de type "MX", le point de subdivision est implicitement le centre de l'espace. Le nœud racine d'un octree de type MX doit représenter un espace infini.

4.1 Description de l'algorithme

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

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

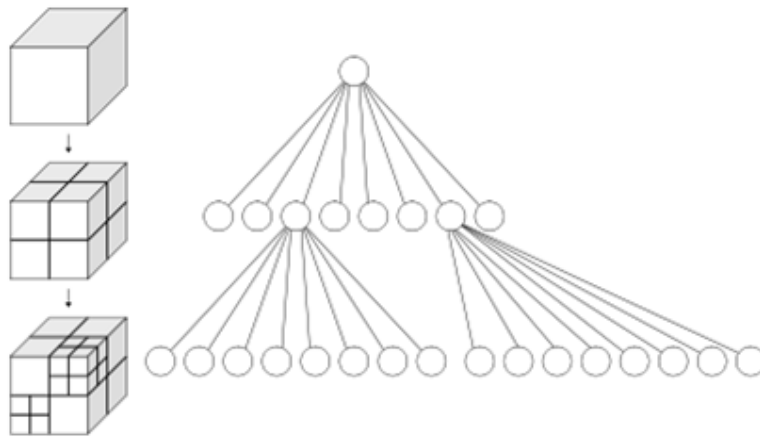


FIGURE 4.1 – diagramme de Voronoï

Dans les paragraphes suivants, nous utiliserons le cristal du NaCl comme un modèle pour l'analyse des différentes parties de l'algorithme de subdivision. La densité d'électrons

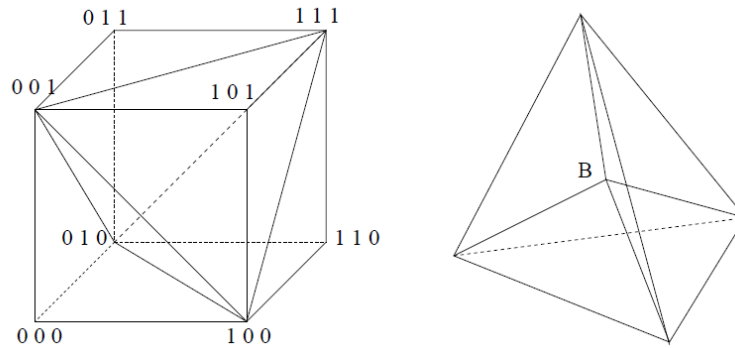


FIGURE 4.2 – Division de la cellule unitaire en cinq tétraèdres à gauche et son barycentre de Voronoï à droite

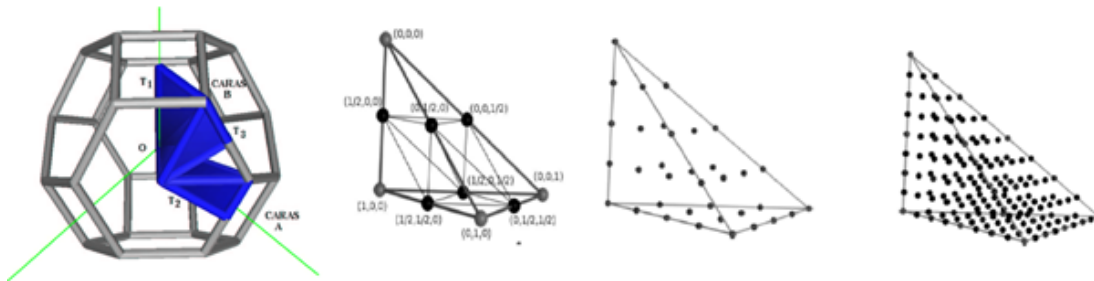


FIGURE 4.3 – : Le schéma de partitionnement : les sommets du tétraèdre originaux (boules grises), les nouveaux sommets (boules noires) et leurs coordonnées convexes et les bords du nouveau tétraèdre. La seconde ($L = 2$) et troisième ($L = 3$) au niveau des grilles

a été obtenue au moyen de la méthode FP-LAPW, qui est un bon choix pour un système ionique.

4.2 Construction de la grille récursive

Dans une première étape, les (coins) de la cellule de WS sont désignés comme sommets du polyèdre de Voronoï. Un nombre relativement faible aux points du réseau est favorisé selon un simple algorithme $O(N^3)$: les (coins) sont représentés comme des centres de

sphères qui passent à travers les points du réseau non-colinéaire et l'origine (0, 0, 0) [2]. Il faut veiller à accommoder les cristaux obtenus par des petites déformations de formes cellulaires à symétrie très élevée.

Ensuite, la cellule de WS est partitionnée en tétraèdre en reliant les (coins), et éventuellement les centres de faces à l'origine. En utilisant la symétrie locale de l'origine, on trouve une symétrie unique du tétraèdre, réduisant la WS en (la cellule irréductible de WS, IWS) n_1 tétraèdre (le tétraèdre de IWS, IWST). La WS, IWS, et IWST du NaCl et ZnS (la phase wurtzite) sont montrés sur la figure 4.4. L'intégration de IWS est équivalent par symétrie, à l'intégration de la cellule entière. Ce processus diminue le coût d'intégration par un facteur égal à l'ordre du groupe de symétrie de l'origine. C'est possible de déplacer l'origine de la cellule de WS pour trouver la symétrie la plus favorable. L'utilisation des tétraèdres au lieu des cubes ajoute une complexité à la subdivision, cependant cela à un grand avantage dans le cas des systèmes de haute symétrie comme les cubes à face centrés [2].

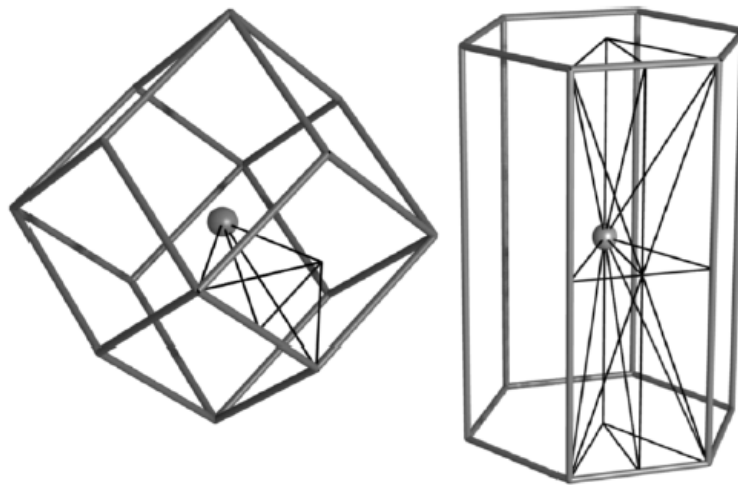


FIGURE 4.4 – La cellule WS et sont IWS décomposé pour le composé NaCl (à gauche) et ZnS (la phase wurtzite, à droite). L'ordre du groupe de symétrie est de 48 ($m\bar{3}m$) et 6 ($3m$) respectivement. Le nombre de tétraèdres est réduit de 96 à 2 dans le NaCl et de 72 à 12 dans le ZnS

Focalisons nous sur la cellule irréductible de WS (IWST), de (coins) x_0, \dots, x_3 , en coordonnées cartésiennes. Si $v_i = x_i - x_0$, $i = 1, 2, 3$ représentent les bords de volumes de

IWST, IWT, et WS donnés par [2] :

$$V_{\text{IWST}} = V_0^t = \frac{1}{6} |\mathbf{v}_1 \cdot (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3)|, \quad (4.1)$$

$$V_{\text{IWS}} = \sum_{t=1}^{n_t} V_0^t, \quad (4.2)$$

$$V_{\text{WS}} = N_g \sum_{t=1}^{n_t} V_0^t, \quad (4.3)$$

Où N_g est l'ordre du groupe de symétrie origine et t varie le long de IWST. Généralement, si P_Ω^t est l'intégrale de $p(\mathbf{r})$ le long de IWST, t assimile le nombre de bassin Ω , La cellule et les propriétés atomiques sont données par [2] :

$$P_\Omega^{\text{WS}} = N_g \sum_t P_\Omega^t, \quad (4.4)$$

$$P_\Omega = \frac{N_g}{m(\Omega)} \sum_t P_\Omega^t, \quad (4.5)$$

Où $m(\Omega)$ est la multiplicité de l'atome.

L'intégration est procédé en appliquant le schéma de la subdivision récursive à l'IWST. Dans une première étape, l'IWST est fractionnée en huit en placent de nouvelles coins dans le milieu de chaque bord. Les petits tétraèdres sont subdivisés encore en huit, etc. La représentation graphique de cette procédure est montrée sur la figure 4.3. On remarque bien que : L'IWST est partagée en un nombre de fois fixe, L_{max} . On dit que le tétraèdre appartient au niveau L s'il est obtenu en partitionnant IWST original en L fois. Il est facile de prouver que tous les tétraèdres de niveau L forme une IWST commune partageant le même volume

$$V_L^t = \frac{V_0^t}{8^L}. \quad (4.6)$$

Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à se référer a l'excellent travail de A.

Otero-de-la-Roza [3].

4.2.1 Extraction des informations contenue dans les bassins

Extraire les propriétés atomiques des bassins demeure le principal challenge dans la théorie de l'atome dans les molécules (QTAIM) [4, 5]. Dans la QTAIM, l'espace réel est partagé en bassins qui sont associés à des atomes. Les points situent sur la surface qui délimitent ces bassins accomplis la condition suivante :

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.7)$$

Où $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ est le vecteur normale et $\nabla\rho$ le gradient de la densité électronique. Dans cette voie, chaque atome est attribué à une région qui est composée de points traversés par les chemins de $\nabla\rho$ provenant d'une petite sphère centrée au noyau. Les bassins atomiques sont les régions les plus petites possibles contenant un atome, où l'énergie est uniquement définie. Les propriétés atomiques (P) sont calculés par l'intégration de leurs propriétés de densités associés ($p(\mathbf{r})$) dans les bassins (Ω) :

$$P_{\Omega} = \int_{\Omega} p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.8)$$

Les champs scalaires pour les volumes atomiques ($p = 1, P = V$) et pour les charges ($p = \rho, P = N$) sont facilement calculés, mais l'algorithme qui sera présenté s'applique pour n'importe qu'elle propriété. Si $p = l = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho$, le théorème de divergence oblige son intégrale atomique (L_{Ω}) à s'annuler, qui peut être utilisé comme mesure de la qualité d'intégration dans Ω . L'utilisation du facteur $-1/4$ d'après la (QTAIM) apparait dans la relation du viriel. En mécanique classique, le théorème du viriel est une relation générale qui s'applique à un système de plusieurs corps en interaction. Il relie les moyennes temporelles à ces énergies cinétiques et potentielles.

La détermination exacte des bassins atomiques reste un grand problème. Beaucoup de méthodes ont été proposer pour l'intégration de ce problème, principalement désigné pour les molécules avec variation de degré de réussite. Ceux-ci inclus : l'intégration dans les coordonnées naturelles (flux) [6], quadratures de sphère autour des atomes coupler avec

l'intégration radiale [7], l'intégration des éléments finis [6] et les méthodes basées sur les grilles de densité [8]. Dans cette contribution, on s'intéresse seulement aux propriétés atomiques dans les solides, et notre argument est que ce problème nécessite un traitement différent que dans les molécules. Les bassins atomiques dans les solides présentent des caractéristiques particulières, qui sont décrite dans la réf [8]. De plus cet algorithme est confronté aux problèmes avec des bassins qui contiennent des points critiques de ring (cycle) et de cage ; la caractéristique qui est rare dans les molécules, mais qui s'applique dans les solides à nature infini et périodique de la densité. Pour justifier cet énoncé, une méthode d'intégration basée sur les quadratures de sphère a été choisie. Nous utiliserons l'exemple de chlorure de sodium. Pour cela deux quadratures de sphère connue on été choisie : Lebedev et Gauss-Legendre, et intégré aux coordonnées radiales avec précision d'erreur qui évite l'interférence avec le test.

$$|P_{\Omega} - \tilde{P}_{\Omega}| \leq |\varepsilon_{\text{ang}}| + 4\pi(m_{\text{rad}} + \delta_{\text{ias}}m_{\text{ias}}), \quad (4.9)$$

Avec ε_{ang} est l'erreur dans la quadrature angulaire δ_{ias} , la précision IAS, et :

$$m_{\text{rad}} = \max_{\theta, \phi} |\varepsilon_{\text{rad}}(\theta, \phi)|, \quad (4.10)$$

$$m_{\text{ias}} = \max_{\theta, \phi} \max_{[r_{\text{ias}}, \tilde{r}_{\text{ias}}]} |r^2 p(r, \theta, \phi)|, \quad (4.11)$$

Où $\varepsilon_{\text{rad}}(\theta, \phi)$ est l'erreur dans la quadrature radiale, r_{ias} et \tilde{r}_{ias} sont le rayon de IAS et son approximation pour une direction choisie (θ, ϕ) . Dans notre test, l'IAS est déterminée par bisection, avec une limite supérieur pour l'erreur de $\delta_{\text{ias}} = 10^{-8}$ bohr, et l'intégration radiale est faite avec la version modifiée de QUADPACK [9], qui assure une erreur relative plus faible que 10^{-10} a.u dans chaque propriété. Nous mesurons la qualité de l'intégration en utilisant :

$$\Delta Q_{\text{cell}} = \left| \frac{\sum_{\alpha} Q_{\alpha} - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}}{\sum_{\alpha} Z_{\alpha}} \right|, \quad (4.12)$$

$$\Delta V_{\text{cell}} = \left| \frac{\sum_{\alpha} V_{\alpha} - V_0}{V_0} \right|, \quad (4.13)$$

$$L_{\text{cell}} = \left| \sum_{\alpha} L_{\alpha} \right|, \quad (4.14)$$

Où α varie le long des atomes dans l'unité de cellule ; Q_{α} et V_{α} sont respectivement le bassin de charge et du volume intégré ; Z_{α} sont les nombres atomique et V_0 est le volume de la cellule unitaire. Dans une intégration parfaite, les trois s'annuleront.

Les résultats de l'intégration des bassins du NaCl au nombre grandissant de nœuds sont représentés sur la figure 4.5. Les erreurs du volume et en particulier de la charge convergent à un faible taux pour la quadrature de Lebedev et légèrement rapide mais irrégulière pour une quadrature de Gauss-Legendre. Ces erreurs peuvent être attribuées exclusivement à l'erreur de la quadrature angulaire, et légèrement à la forme des bassins.

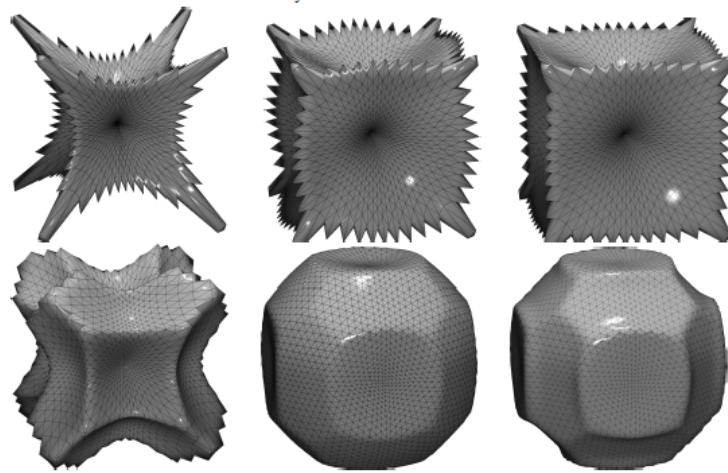


FIGURE 4.5 – Formes de $P(\theta, \phi) = \int_{r_{\beta}}^{r_{\text{IAS}}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr$ du NaCl. $V(\theta, \phi)$ (à gauche), $N(\theta, \phi)$ et $L(\theta, \phi)$ (à droite) pour les atomes Na (en haut) et Cl (en bas).

Pour la propriété atomique P_{Ω} , la quantité intégrée sur une sphère autour de chaque

atome est donnée par :

$$P(\theta, \phi) = \int_{r_\beta}^{r_{IAS}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr. \quad (4.15)$$

La figure 4.5 représente les cas particulières où le volume ($P = V, p = 1$), le nombre d'électron ($P = N, p = \rho$), et le Laplacien ($P = L, p = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho$) intégrés dans les bassins du NaCl. L'intégration radiale entoure la région entre l'IAS (r_{IAS}) et une sphère complète contenant à l'intérieur un bassin de rayon r_β .

4.3 Construction des bassins atomiques

En 1752 Leonhard Euler énonce une formule mathématique qui relie le nombre de côtés, de sommets, et de faces dans un polyèdre de genre 0 (c'est-à-dire, intuitivement, un polyèdre « sans trou ») tout polyèdre convexe est de genre 0. Le théorème est énoncé comme suit, soit un polyèdre de genre 0, on note :

- b le nombre de faces.
- r le nombre d'arêtes.
- c le nombre de sommets.

On peut démontrer que : $c - r + b = 2$

Sur la figure 4.6, on enlève une face à notre polyèdre, en écartant vers l'extérieur les côtés de cette face manquante, on déforme le polyèdre en l'aplatissant et on obtient alors un graphe plan dont les nœuds sont les sommets et les arcs sont les arêtes déformées (cette déformation est appelée un homéomorphisme). Le nombre de sommets, d'arêtes et de faces n'a pas changé par rapport au polyèdre. A chaque fois, qu'on voit une face ayant plus de trois côtés, on trace une diagonale (c'est-à-dire un arc joignant deux sommets non directement reliés). Cette opération ajoute une face et une arête à notre graphe et ne modifie pas le nombre de sommets, donc l'expression $c - r + b$ reste stable, on répète cette opération jusqu'à qu'on aura que des faces triangulaires. Arrivé à ce stade, on répète les deux opérations suivantes :

1. On supprime un à un tous les triangles qui comportent un seul côté aux frontières extérieures de notre graphe. À chaque suppression, on enlève une arête et une face

(pas de modification au niveau des sommets). Cela conserve donc l'expression $c - r + b$.

2. On supprime un à un tous les triangles qui comportent deux arêtes aux frontières extérieures de notre graphe. À chaque suppression, on enlève un sommet, deux arêtes et une face. Cela conserve donc à nouveau l'expression $c - r + b$.

En répétant les deux étapes précédentes, l'une après l'autre, il finit par rester qu'un seul triangle. Ce triangle seul compte deux faces (l'intérieur et l'extérieur du triangle), trois arêtes et trois sommets. Ainsi $b = 2$, $r = 3$, et $c = 3$, donc $c - r + b = 2$. Cette expression est égale à l'expression $c - r + b$ d'origine car chaque étape maintenait l'égalité de cette expression. On en conclut que notre polyèdre de départ vérifiait l'expression $c - r + b = 2$. La relation est donc prouvée. On peut procéder à la vérification de la propriété pour les cinq solides platoniciens :

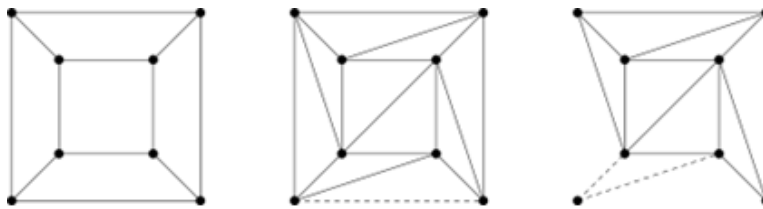



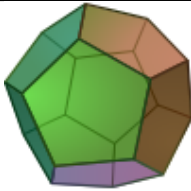
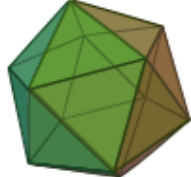


FIGURE 4.6 – Premières étapes de la démonstration pour le cube

Pour le cas d'un Crystal, on revient à la relation de Morse $n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 0$. La construction du bassin nécessite pas le point n (n_{NCP}), la relation d'Euler $c - r + b = 2$, peut ainsi être représentée sur la figure 4.7.

Ces bassins ainsi définis, nécessite un outil numérique adéquat pour les visualisés. Le code tessel conçu pour calculer et de construire les différentes représentations classiques de la structure moléculaire et cristalline ; met en œuvre également des algorithmes pour transformer les objets topologiques en images de isodensité des bassins et des surfaces. La réalisation ultime de l'image est effectuée par plusieurs outils comme freeware : povray (un excellent programme de Ray Tracing) ; Geomview (excellent pour la gestion des animations polyèdres interactive couleur uniforme ou interpolée) ; et vrweb (un navigateur pour les environnements de réalité virtuelle).

Nom	Image	c (sommets)	r (arêtes)	b (faces)	$c - r + b$
Tétraèdre		4	6	4	2
Hexaèdre ou cube		8	12	6	2
Octaèdre		6	12	8	2
Dodécaèdre régulier		20	30	8	2
Icosaèdre		12	30	20	2

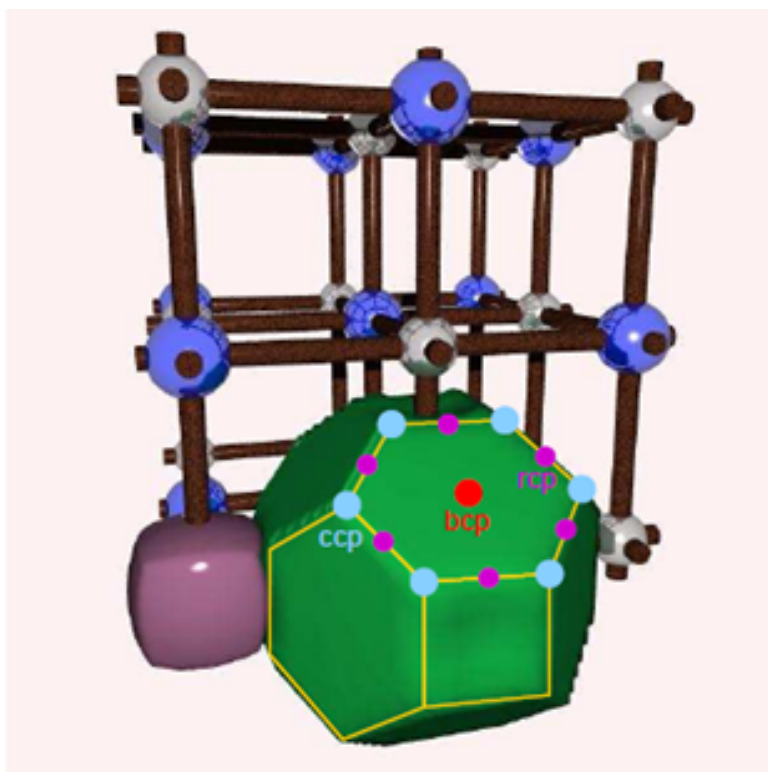


FIGURE 4.7 – : représentation de la face b , l'arête r , et le sommet c sur un cristal d'un composé binaire

Propriétés atomiques :

La valeur moyenne de la propriété d'une observable, O sur un bassin atomique Ω , $O(\Omega)$, peut être calculer par :

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} dr \int d'\tau [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \quad (4.16)$$

Où \hat{O} est un opérateur à un électron ou la somme d'opérateurs d'un électron. Grâce à l'équation 4.16, on peut calculer la population d'électron atomique $[N(\Omega)]$ et sa charge $[q(\Omega)]$. La population totale d'électrons d'un atome dans une molécule est obtenue en remplaçant $\hat{O} = \hat{I}$ dans l'équation 4.16 :

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (4.17)$$

Qui peut également être exprimée en termes de populations de spin séparées comme la valeur moyenne d'un nombre d'opérateur, un opérateur intégral, ou la moyenne sur un sous-système quantique ouvert propre :

$$N(\Omega) = \sum_i \langle \psi_i(r) | \psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\alpha} + \sum_i \langle \psi_i(r) | \psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\beta} \quad (4.18)$$

Dans lequel les populations de spins différentes sont données par :

$$\sum_i \langle \psi_i(r) | \psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\sigma} = \int_{\Omega} \psi_i^{\sigma*} \psi_i^{\sigma} dr \equiv S_{ii}^{\sigma}(\Omega) \quad (4.19)$$

Où σ désigne soit le spin α ou le spin β , et $S_{ii}^{\sigma}(\Omega)$ est le nième élément de la diagonale de la matrice du chevauchement atomique. La charge atomique est obtenue par soustraction de $N(\Omega)$ à la charge nucléaire Z_{Ω} :

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (4.20)$$

En raison de la manière dont sont définies les populations atomiques, les équations 4.18 et 4.19, les populations et les charges dans la QTAIM sont des valeurs de prévision quantique. Ce sont la des « observables » dans le sens de la mécanique quantique [14, 15]. Les observables ne sont pas nécessairement mesurables dans la pratique, mais toute quantité mesurable est un observable ou peut être exprimée en termes d'un ou plusieurs observables. Les preuves expérimentales indirectes prêtent un appui solide à la nature physique des populations et des charges atomiques dans la QTAIM [16].

Le volume atomique $Vol(\Omega)$ est défini comme l'espace délimité par l'intersection de la surface(s) zéro flux délimitant l'atome à l'intérieur moléculaire et une enveloppe d'iso-

densité extérieure choisie (si un côté du bassin de cet atome étend à l'infini). Alors qu'une molécule s'étend en principe à l'infini : une isodensité extérieure de $\rho(r) = 0.001$ au est habituellement choisit en tant que sa surface de délimitation extérieure pour deux raisons :

- • cette isosurface fermée récupère les volumes expérimentales de van der Waals dans la phase gazeuse, et
- • il renferme généralement plus de 99% de la population d'électrons de la molécule [14].

La surface de van der Waals dans les phases condensées est plus proche de 0.002 (a.u) de l'isodensité enveloppée [1]. Pour l'énergie cinétique $[T(\Omega)]$, Il existe au moins deux formes d'opérateurs d'énergie cinétique [16] avec deux expressions correspondantes pour la moyenne atomique de l'énergie cinétique, l'énergie cinétique de Schrödinger peut être donnée par :

$$K(\Omega) = \frac{-\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau' [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi] \quad (4.21)$$

Et le gradient de l'énergie cinétique par :

$$G(\Omega) = \frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau' \nabla_i \psi^* \cdot \nabla_i \psi \quad (4.22)$$

Pour l'ensemble du système et pour un système quantique ouvert, les équations 4.21 et 4.22 donnent une valeur identique pour l'énergie cinétique, bien sûr, c'est-à-dire que $K(\Omega) = G(\Omega) = T(\Omega)$. Ainsi, La fonction du Laplacien $L(\Omega)$ a les dimensions de l'électron $\times (\text{Longueur})^{-5}$. À cause de la condition au limite du flux zéro, $\nabla \rho = 0$, le Laplacien de la densité d'électrons disparaît lorsqu'il est intégré sur un bassin atomique, comme on peut le voir à partir de :

$$\begin{aligned}
L(\Omega) &= K(\Omega) - G(\Omega) \\
&= \frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} dr (\nabla^2 \rho(\mathbf{r})) \\
&= \frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} dS(\Omega, \mathbf{r}) \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0
\end{aligned} \tag{4.23}$$

La dernière égalité est valable seulement pour l'ensemble du système, si l'intégration est effectuée sur un système quantique ouvert délimitée par les surfaces du flux zéro. Le partitionnement de l'énergie moléculaire totale [$E_e(\Omega)$] en un ensemble additif d'énergie atomique est un problème non négligeable qui a été résolu par Bader [4]. Pour voir les difficultés à partitionner l'énergie totale, on peut se demander, par exemple, comment la contribution de la répulsion nucléaire-nucléaire à l'énergie moléculaire totale peut être partitionnée sur une base d'atome par atome. La densité d'énergie cinétique peut être exprimée :

$$\begin{aligned}
K(\Omega) &= \frac{-\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau' [\psi \nabla^2 \psi^* + \psi^* \nabla^2 \psi] \\
K(\Omega) &= G(\Omega) - \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Il est clair qu'à partir de l'équation 4.24, que l'intégrale des densités d'énergie cinétique $K(\mathbf{r})$ et $G(\mathbf{r})$ sur un volume ω donne habituellement des valeurs différentes parce que l'intégrale du Laplacien ne disparaît habituellement pas lorsqu'il est intégré sur un volume arbitraire. Dans ce cas, l'énergie cinétique n'est pas bien définie. L'énergie cinétique est bien définie si, et seulement si, l'intégrale du terme Laplacien disparaît, c.-à-d. lorsque cette intégrale est effectuée sur l'ensemble du système ou sur un bassin atomique délimitée par une surface flux zéro. En intégrant de l'équation 4.24 sur ω , on obtient :

$$K(\Omega) = G(\Omega) - \frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \nabla \cdot \nabla \rho \tag{4.25}$$

En utilisant le théorème de Gauss, l'intégrale du volume dans l'équation 4.25 peut être transformée en une intégrale de surface :

$$K(\Omega) = G(\Omega) - \frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dS(\Omega, \mathbf{r}) \nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (4.26)$$

Maintenant, il est clair que le deuxième terme dans 4.26 disparaîtra seulement pour des systèmes délimités par une surface de flux zéro, satisfaisant $\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ (ou pour l'ensemble du système, car le Laplacien intégré sur tout l'espace disparaît également). Ainsi seul le système total et les sous-systèmes ouverts et propre auront une énergie cinétique définie. Un système ouvert et propre (délimité par une surface zéro flux et/ou l'infini) sur Ω pourra distinguer une région arbitraire limitée de l'espace Ω . Pour un tel un système propre et ouvert, on a :

$$K(\Omega) = G(\Omega) = T(\Omega) \quad (4.27)$$

Et, parce que l'intégrale de Laplacien disparaît sur Ω , l'intégral de l'état local du théorème de viriel sur Ω donne le théorème du viriel atomique :

$$-2T(\Omega) = \nu(\Omega) \quad (4.28)$$

Où $\nu(\Omega)$ le viriel total atomique. Ainsi, l'énergie électronique atomique $E_e(\Omega)$ peut être donnée comme, $E_e(\Omega) = T(\Omega) + \nu(\Omega)$. Pour des systèmes en équilibre il n'y a aucune forces de Hellmann-Feynman agissant sur les noyaux, et le viriel est égale à l'énergie potentielle moyenne de la molécule, à savoir $\nu = V$. Sous cette condition l'eq. 4.29 devient :

$$-2T(\Omega) = V(\Omega) \quad (4.29)$$

Où $V(\Omega)$ est l'énergie potentiel de l'atome Ω , et la somme de l'énergie devient :

$$E(\Omega) = E_e(\Omega) = T(\Omega) + V(\Omega) = -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega) \quad (4.30)$$

Où $E(\Omega)$ est l'énergie totale de l'atome Ω . Ainsi, l'énergie d'un atome dans une molécule, à sa géométrie d'équilibre est obtenue à partir de l'état atomique du théorème du viriel, et $E(\Omega) = -T(\Omega)$. La somme des énergies atomiques, naturellement, est l'énergie totale de la molécule (obtenue directement à partir du calcul de la structure électronique) à l'intérieur d'une petite erreur d'intégration numérique. Cette additivité des énergies atomiques est exprimée en tant que :

$$E_{total} = \sum_{\Omega} E(\Omega) \quad (4.31)$$

Le résultat montré dans l'équation 4.31 est remarquable. L'équation exprime une partition de l'énergie moléculaire totale en contributions atomiques, un partitionnement qui comprend, par exemple, la contribution de répulsion nucléaire- nucléaire à l'énergie moléculaire. Un tel partitionnement de l'énergie totale est indispensable pour comprendre les origines atomiques de la différence d'énergie entre deux isomères [17], par exemple, ou les origines atomiques des barrières d'énergie potentielle [17]. La déviation entre la somme des énergies atomiques et l'énergie moléculaire totale directement calculé est une autre mesure globale de la qualité d'intégrations atomique. Une déviation de pas plus de 1 kcal mol⁻¹ est généralement considérée comme un indicateur d'intégrations précises. La discussion ci-dessus est basée sur l'hypothèse que la fonction d'onde moléculaire calculée satisfait exactement le théorème du viriel, à savoir le rapport du viriel moléculaire $-V/T = 2$ à la précision infinie. Dans la pratique, le rapport du viriel calculé s'écarte peu de cette valeur idéale de 2 en raison de la troncature de l'ensemble de base, les forces résiduelles sur les noyaux, et la nature finie des seuils de convergence dans un calcul typique.

4.3.1 Polarisation atomique dipolaire ($\mu(\Omega)$) :

Bader a montré que l'énergie atomique est significative d'un groupement chimique et possède une certaine transférabilité d'un système à l'autre. Aussi connu sous le nom du premier moment électrostatique atomique, la polarisation dipolaire atomique est la moyenne spatiale atomique du vecteur de position électronique. C'est un vecteur tridimensionnel avec des composantes et des magnitudes définies dans les équations 4.32 et 4.33, respectivement :

$$\vec{\mu}(\Omega) = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -e \int_{\Omega} \vec{x}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ -e \int_{\Omega} \vec{y}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ -e \int_{\Omega} \vec{z}\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{pmatrix} = -e \int_{\Omega} \vec{r}_{\Omega}\rho(\vec{r}) \quad (4.32)$$

$$|\vec{\mu}(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (4.33)$$

avec comme origine le vecteur r_{Ω} au niveau du noyau de l'atome Ω , soit $r_{\Omega} = r - R_{\Omega}$, r étant les coordonnées électroniques et R_{Ω} les coordonnées nucléaires atomiques de Ω . Le premier moment mesure la polarisation de la densité de charge, qui est le départ de la sphéricité de la densité électronique. La polarisation dipolaire peut être utilisée pour comprendre les origines permanentes et induites des moments dipolaires moléculaires et de la polarisation diélectrique dans les matériaux [16, 17].

La possibilité d'obtenir des charges atomiques autorise le calcul de dipôles et multipôles. Ainsi le moment multipolaire $\vec{\mu}(\Omega)$ est défini comme la somme de deux termes :

$$|\vec{\mu}(\Omega)| = \Sigma_{\Omega} \cdot R(\Omega) - e \int \vec{r}\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.34)$$

Où $R(\Omega)$ est la distance entre les centres de charges et e la charge de l'électron. Le premier terme traduit le transfert de charge entre atomes et le deuxième décrit les distributions individuelles atomiques

4.3.2 Polarisation atomique quadripolaire

Le tenseur de la polarisation atomique quadripolaire est aussi connu par le second moment électrostatique atomique. C'est un tenseur symétrique sans trace défini par :

$$Q(\Omega) = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{zy} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

$$Q = -\frac{e}{2} \begin{pmatrix} \int_{\Omega} (3x_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(\vec{r}) d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega} y_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega} z_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ 3 \int_{\Omega} y_{\Omega} x_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} & \int_{\Omega} (3y_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(\vec{r}) d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega} z_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ 3 \int_{\Omega} z_{\Omega} x_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} z_{\Omega} y_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r} & \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

Où, pour le premier moment, l'origine est placée au niveau du noyau. Si la densité atomique d'électrons a une symétrie sphérique, alors on a $\int_{\Omega} (x_{\Omega}^2) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\Omega} (y_{\Omega}^2) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\Omega} (z_{\Omega}^2) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ et $Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz}$. Ainsi, le moment quadripôle est une autre mesure de la déviation de la densité d'électrons atomique de symétrie sphérique. Par exemple, si une composante diagonale de $Q(\Omega) < 0$, la densité d'électrons est concentrée le long de cet axe, et vice versa. Il est toujours possible de trouver un système de coordonnées telles que le tenseur d'origine dans l'équation 4.36 [$Q(\Omega)$] est diagonalisé [$d(\Omega)$]. La diagonalisation de $Q(\Omega)$ correspond à une rotation du système de coordonnées initial. Le tenseur quadripolaire diagonalisé correspondant à l'éq. 4.36 est écrite par :

$$d(\Omega) = \begin{pmatrix} d_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & d_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & d_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

Où $d_{x'x'}$, $d_{y'y'}$ et $d_{z'z'}$ sont les principales valeurs du moment quadripolaire par rapport aux axes principaux (rotation), x' , y' , et z' , correspondent à des axes de symétrie si elles existent dans la distribution de densité d'électrons (les nombres premiers seront supprimés

pour plus de simplicité). La propriété sans trace du tenseur définis dans l'équation. 4.36 (Ou dans sa forme diagonalisé, l'eq. 4.37) est une conséquence de l'égalité :

$$r_{\Omega}^2 = x_{\Omega}^2 + y_{\Omega}^2 + z_{\Omega}^2 \quad (4.38)$$

Ce qui est toujours vrai dans tout système de coordonnées. Donc :

$$(Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz}) = (d_{xx} + d_{yy} + d_{zz}) = 0 \quad (4.39)$$

et seules cinq composantes indépendantes spécifie complètement $Q(\Omega)$ dans le système de coordonnées original et seulement deux sont suffisantes pour spécifier sa forme diagonalisable $d(\Omega)$. Enfin, l'amplitude du moment quadripolaire de polarisation est définie comme [19] :

$$|Q| = \sqrt{\frac{2}{3}(Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2)} = \sqrt{\frac{2}{3}(d_{xx}^2 + d_{yy}^2 + d_{zz}^2)} \quad (4.40)$$

Bibliographie

- [1] S. Johnson, *The Ghost Map : The Story of London's Most Terrifying Epidemic - and How it Changed Science, Cities and the Modern World*, Riverhead Books, (ISBN 1-59448-925-4),p. **195–196** (2006)
- [2] J. L. Finney, *J. Comput. Phys.*, (**32,1**), (1979) 137–143
- [3] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Comm.* **180** (2009) 800.
- [4] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford. (1990)
- [5] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **91**, (1991) 893–928
- [6] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, and T. H. Tang, *J. Comput. Chem.*, **3**, (1982) 317–328
- [7] P. J. Davis, and P. Rabinowitz, *Methods of numerical integration*, Academic Press, New York (1975)
- [8] J. I. Rodríguez, A. M. Koester, P. W Ayers, A. Santos-Valle ,A. Vela, and G. Merino, *J. Comput. Chem.*, vol. **30** (2009) 1082–1092.
- [9] R. Piessens, E. de Doncker Kapenga, C. Uberhuber, and D. Kahaner, *Quadpack : a subroutine package for automatic integration*, Springer Verlag (1983)
- [10] S. Cottenier, *DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*, K.U. Leuven ([http :/www.wien2k.at/reg-user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks)), (2002).

- [11] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, (1965) A1133–A1138.
- [13] A. M. Pendás, A. Costales, and V. Luaña, *Phys. Rev. B*, **55**, (1997) 4275–4284.
- [14] R. F. W. Bader, C. F. Matta, *J. Phys. Chem. A* **108**, (2004) 8385–8394.
- [15] R. F. W. Bader, P. F. Zou, *Chem. Phys. Lett.* , **191** (1992) 54–58.
- [16] C. F. Matta, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* , **110** (2006) 6365–6371
- [17] R. F. W. Bader, J. R. Cheeseman, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, C. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* ,**112** (1990) 6530–6536.
- [18] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, (Third Ed.), Cornell University Press : Ithaca, N.Y., 1960
- [19] C. G. Gray, K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, (Vol. 1), Clarendon Press : Oxford, (1984).

Chapitre 5

Résultats et discussions

Première partie

Propriétés globales et locales des composés non-centrosymétriques

$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$

Au cours de ces dernières années, il y a eu de considérables progrès dans le développement de sources cohérentes basées sur les cristaux d'optiques non linéaire (NLO), en particulier des cristaux de borate [1]. Le succès de ces cristaux peut être attribué à l'unique caractéristique structurelle des groupes du bore-oxygène [2]. Un nombre de cristaux de borate tels que le β -BaB₂O₄ (BBO)[3], le LiB₃O₅ (LBO)[4], le CsB₃O₅ (CBO) [5], et le CsLiB₆O₁₀ (CLBO)[6] sont des matériaux NLO conventionnel, utiles pour la génération du seconde harmoniques (SHG) des lasers Nd : YAG. Le BiB₃O₆(BIBO) est un matériau NLO relativement nouveau qui a attiré récemment plus d'attention pour son grand effet du SHG [7]. Des études théoriques ont montrés que les groupes anioniques BO₃ et BiO₄ dans le groupe BiBO sont la principale contribution aux propriétés non-linéaires [8, 9].

Compte tenu de ces excellentes propriétés des groupes BO₃ et BiO₄, nous nous attendons que la combinaison du cation de bismuth et un autre cation de métal dans le cristal de borate peut générer un ensemble de nouvelles classes de matériaux NLO. Une vaste recherche de nouveaux matériaux NLO dans le système ternaire Bi₂O₃-MO-B₂O₃ conduit à de nouveaux cristaux non centrosymétrique tel que le Bi₂ZnOB₂O₆(BZB) avec la symétrie *Pba2* et le CaBi₂B₂O₇ qui se cristallise dans les phases orthorhombiques *Pnam* ou *Pna2₁* [10, 11].

Les composés Bi₂ZnB₂O₇ et CaBi₂B₂O₇ ont été rapporté la première fois par J. Barbier et al. ; Leurs structures ont étaient déterminées par diffraction de rayon X (XRD) et affinées par la méthode de Rietveld utilisant des données de la diffraction neutronique [10, 12]. M. Li et al. ont préparé le Bi₂ZnB₂O₇ par réactions de l'état solide et ont obtenu le cristal avec une taille de 0.4 × 0.4 × 0.5 mm³ [13].

Dans l'étude du système Bi₂O₃-ZnO- B₂O₃, nous avons constaté que le Bi₂ZnB₂O₇ peut être reformulé en Bi₂ZnOB₂O₆, et d'après l'expérience [14], peut être fondu, d'où l'appellation *congruente* ; ainsi le cristal BZB pourrait être étudié à partir d'une masse fondue stœchiométrique avec un faible point de fusion (pas plus de 700° C) [13]. Les propriétés non visqueux ainsi que la nature en fusion congruente rendre facile à étudié les mono-cristaux du BZB.

Reshak et al. [15, 16] ont étudié expérimentalement et théoriquement les monocristaux du borate de bismuth Bi₂ZnB₂O₇ ; où la diffusion des données de réflexion a été mesurer

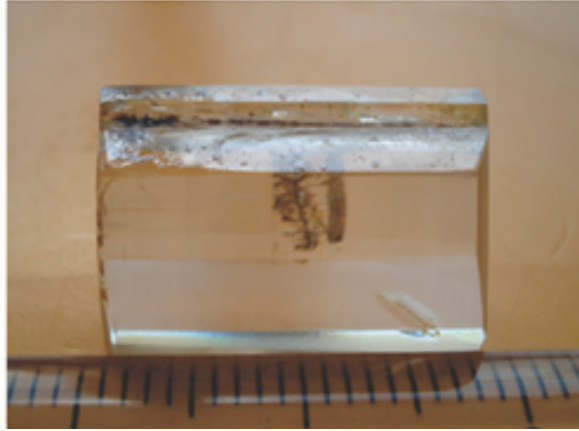


FIGURE 5.1 – Photographie du cristal BZB : $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$. (Mesure en millimètre)[14]

avec un Shimadzu UV-3101PC double faisceau. Et, les propriétés optiques sont mesurés par un spectromètre à double-monochromateur. En outre, cette recherche [15, 16], conclut que la grandeur de la partie réelle $\text{Re}\chi_{ijk}^{(2)}(0)$ est majoritaire par de la susceptibilité non linéaire $\chi_{333}^{(2)}(\omega)$. Selon de la théorie des groupes anioniques (NLO), la contribution du groupe de borate à l'effet de SHG peut être prédite qualitativement. Dans ce contexte, Barbier et al. [12] ont trouvés que la formation de groupe B_2O_5 dans la structure du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ est en bonne accord avec l'asymétrie exigée par les liaisons des cations Bi^{3+} dans le cristal, montrant que ce dernier pourrait se stabiliser dans d'autres composés melilites de diborate $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les calculs théoriques et expérimentaux sur le BiB_3O_6 [17, 18] montraient une présence d'une grande concentration de cations lourds Bi^{3+} et polarisable dans ce cristal. Les contributions majeures à l'efficacité du SHG aux borates bismuth sont dues essentiellement à l'asymétrie de la coordination des polyèdres BiO_n .

Des études expérimentales récentes ont mis l'accent sur la détermination des coefficients d'optiques non linéaires du $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ [19, 20] au moyen de la méthode Maker Fringes, la croissance des cristaux, la densité, la dureté, et le comportement thermique [20, 21]. La même chose que ceux utilisés avec succès dans des calculs précédents [22, 23]. L'objet du présent travail est de fournir une compréhension plus fondamentale basée sur la nature de la liaison chimique. À cette fin, nous allons extraire l'information chimique de la fonction d'onde elle-même des composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ au moyen de

la théorie quantique de la topologie des atomes dans les molécules QTAIM [24]. Afin de réaliser une comparaison cohérente avec les travaux expérimentaux, nous allons effectuer ici une étude *ab initio* en utilisant l’approche FP-LAPW.

5.1 Détails des calculs

Pour étudier les propriétés de liaisons et ses grandeurs locales ; un compromis adéquat entre la précision et le coût sur le calcul a été réalisé en tenant compte d’une génération d’une grille de la densité avec un maillage dense, et cela pour éviter les problèmes de localisation des points critiques (CP). Les densités électroniques trouvées à partir des calculs du premier principe ont été prises comme entrée pour le programme **critic** [25], un code qui recherche tous les points critiques indépendants. Cette méthode décrite précédemment dans les références [22] et [25] est basée sur la division récursive des vertex irréductible du polyèdre de Wigner-Seitz du réseau de Bravais, et de la minimisation de $|(\vec{\nabla})\rho|$ dans les arrêts, les surfaces, et les intérieurs des tétraèdres résultants (voire chapitre 4). A partir du formalisme (FP-LAPW) du code WIEN2k [26], les effets d’échange et de corrélation (XC) sont traités par le gradient généralisé de l’approximation fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [27]. Un soin particulier a été pris pour parvenir à une convergence d’énergie de 1×10^{-5} eV le long de tous nos calculs. Le choix particulier des rayons *muffin-tin* R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d’assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l’étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur une large gamme des systèmes afin de déterminer le paramètre $R_{mt} \times K_{max}$ et le nombre des points spéciaux \mathbf{k} . Afin d’obtenir le réseau d’équilibre et les positions atomiques, une optimisation complète de la géométrie de la cellule a été menée. Les fonctions d’onde de valence à l’intérieur des sphères sont étendues avec un moments angulaires de coupure $L_{max} = 10$, tandis que le (cutoff) des ondes planes utilisées G est de $G_{max} = 14$ (a.u.)⁻¹. L’auto-cohérence est obtenue en utilisant 300 \mathbf{k} -points dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ).

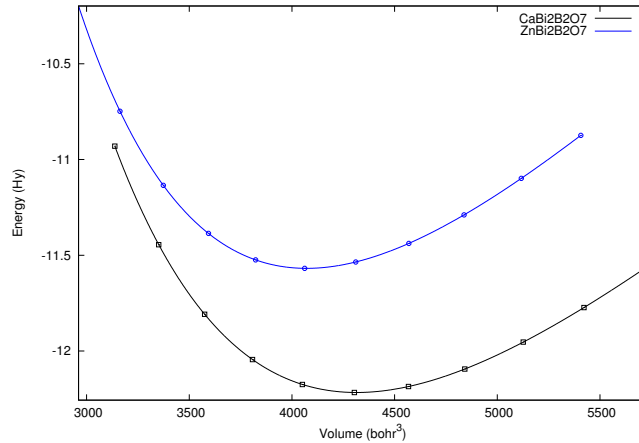


FIGURE 5.2 – l'évolution de l'énergie en fonction du volume pour les composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (bleu), et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (noire).

La plupart des méthodes de structure électronique de l'état du solide utilisent des techniques de pseudo potentiel pour éviter le calcul explicite de la région du noyau atomique. La densité de la couche de valence obtenue à partir de ces calculs peut, en principe, se compléter par l'addition de densités atomiques des bases manquantes. Ça doit être remarquée, en effet, il y a beaucoup de stratégies différentes pour obtenir des pseudopotentiels impliquant généralement d'assez différentes partitions des contributions de la densité atomique des cœurs et des pseudo-valences. Il y a par conséquent, un nombre limité de méthodes qui fournissent tous les électrons cristallins de la densité d'électrons avec une forme analytique adaptée aux études du QTAIM de haute qualité. Dans le cadre du rapprochement promoléculaire [25], la densité des électrons du système cristallin est obtenue en tant qu'une somme des contributions atomiques : $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, où la somme porte sur tous les atomes, et $\rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ est la densité d'électrons de l'atome située à la position \mathbf{R}_j . Ici, les densités atomiques sont supposées garder la symétrie sphérique des atomes.

Bien que le modèle moléculaire à des avantages que la densité d'électrons internucléaires ne possède pas. L'autre candidat plus adéquat pour considérer et la valence et le cœur à la fois, est le formalisme linéarisée du full potentiel des ondes planes augmentées (FP LAPW), mis en œuvre dans le code Wien2k [26] est utilisé dans le présent travail. Cette méthode utilise un traitement différent pour les régions de non chevauchement

sphériques proches des noyaux dite le *muffin tins*, à la place des régions internucléaires. Les orbitales atomiques à l'intérieur de chaque muffin tins sont décrits comme le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales pleinement relativistes. Un traitement d'ondes planes et de scalaire relativiste est donc appliqué à la région inter-nucléaire [26].

5.1.1 Optimisation géométrique et structurale

L'optimisation de la géométrie est un processus en plusieurs étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [28] (les positions internes), est basée sur la procédure **mini** qui fait partie de la norme des codes WIEN2K. Dans le cadre d'une tâche **mini**, WIEN2K détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 2mRyd/bohr, où la variation d'énergie est négligeable. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille : de volume V et de facteurs c/a , et b/a chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de c/a et b/a sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté via un polynôme pour déterminer les meilleurs facteurs c/a et b/a . La géométrie à l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$ au code GIBBS [29], qui met en œuvre une analyse des propriétés thermodynamiques basées sur le modèle quasi-harmonique de Debye ou par une extrapolation de l'énergie obtenue E_{tot} par l'équation d'état de Murnaghan [30] (voire figure 5.2) donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{1}{B'_0 - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (5.1)$$

avec E : énergie totale, E_0 : énergie de l'état fondamental, B_0 : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume initial de la maille.

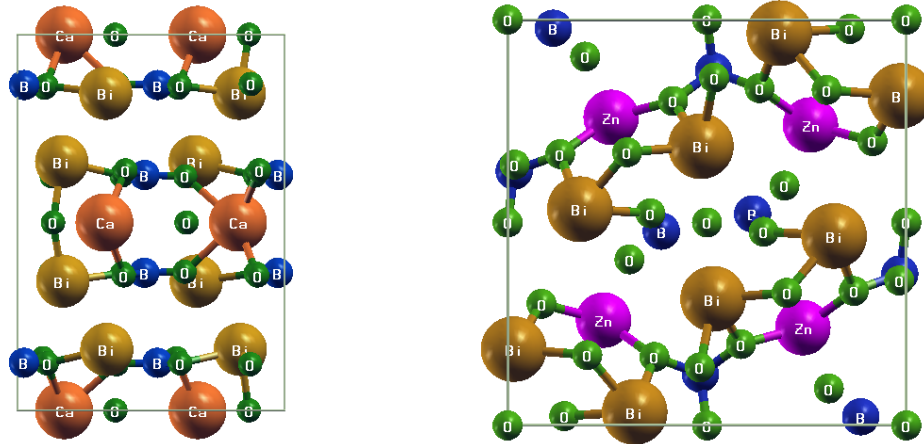


FIGURE 5.3 – Structures cristallines du $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (à gauche groupe $mm2$) et du $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (à droite groupe $mm2$), projetés le long de la direction $[001]$.

TABLE 5.1 – paramètres structuraux des composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, comparés à l'expérience [12]

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$E(\text{Hy})$	$B_0(\text{GPa})$	B'
$\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$						
nos calculs	10.950	11.093	4.955	-12.216	137.210	4.20
Expérimental [12]	10.820	11.001	4.889	-12.591	–	–
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$						
nos calculs	8.978	5.581	12.726	-11.5682	154.1925	4.24602
Expérimental [12]	8.921	5.476	12.560	–	–	–

5.2 Propriétés Globales

5.2.1 Aspect structural des composés

Selon les travaux de Barbier et *al.* [12], le Composé $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ est orthorhombique non-centrosymétrique dérivé de la structure mélibite, et pourrait exister dans trois phases : mélibite quadratique (P-42₁m, Z = 2), dérivé d'une structure d'hypothétique orthorhombique (Cmm₂, sous-groupe de P-42₁m, Z = 4), et orthorhombique $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (Pba2, sous-groupe de Cmm₂, Z = 4). La structure se compose de couches (001) $\text{ZnB}_2\text{O}_7^{6-}$ alternées avec des couches de cations Bi^{+3} . Dans notre travail, nous nous intéressons à la troisième phase avec une symétrie (Pba2), voire figure 5.3 (a). Il a été aussi établi à partir des données des rayons X [10, 11] que le $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ cristallise dans groupe d'espace orthorhombique Pnam ou Pna21, la figure 5.3 (b).

La structure cristalline du $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ représentée en deux dimensions (2D) montre qu'elle est constituée de couches à base de borate du zinc connectés par l'intermédiaire de liens de O- Bi^{+3} -O afin de former un réseau continu à trois dimensions (3D), représenté sur la figure 5.3. Dans cette structure, l'atome d'oxygène est partagé entre deux triangles $[\text{BO}_3]^{3-}$ qui sont condensés dans un groupe de $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ et deux groupe de tétraèdres $[\text{BO}_4]^{5-}$, eux même condensés dans un groupe de $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$. Les groupes $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ et $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ sont reliés par des centres de tétraèdre de Zn^{+2} par le partage de trois sommets d'atomes O de chaque tétraèdre $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ pour générer des couches planes parallèles (001) 2D infinie de ${}^2_\infty[\text{ZnB}_2\text{O}_7]^{6-}$. Ces couches sont empilées le long de l'axe cristallographique *c* et maintenues ensemble par les ions Bi^{+3} via les liaisons Bi-O résultant de la formation du réseau final 3D [31], voire figure 5.4.

La Figure 5.5 montre le diagramme de poudre XRD observée de l'échantillon polycristallin du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, ainsi que les données calculées à partir d'un cristal en volume pour la comparaison. Il est clair que le data XRD observé est en bon accord avec le théorique, confirmant qu'une phase du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ pure a été obtenue. Les mesures du spectre diffusé de la réflectance optique sur cet échantillon poly-cristallin ont révélé que le composé présente un seuil d'absorption à environ 360 nm. La largeur de la bande interdite optique correspondante, est estimée à environ $1240/360 = 3.44$ eV [32].

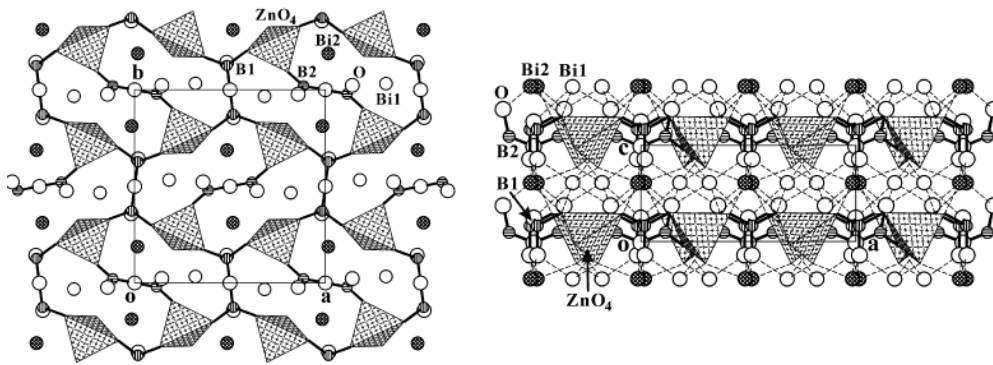


FIGURE 5.4 – la structure cristalline du $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ projeté le long des directions $[001]$ et $[010]$, respectivement, où les groupes ZnO_4 sont représentés par des tétraèdres avec des croix [31].

TABLE 5.2 – positions de Wyckoff comparés à l’expérience du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$

	Positions relaxées (GGA-PBE)			Positions Expérimentales [12]		
Ca	0.826262	0.554872	0.501781	0.82570	0.55080	0.50000
Bi1	0.168194	0.432019	0.343634	0.16560	0.43100	0.33800
Bi2	0.167852	0.432207	0.660197	0.16940	0.44400	0.65600
B 1	0.475461	0.482576	0.630922	0.47520	0.46230	0.63390
B 2	0.475877	0.482970	0.372506	0.47600	0.48190	0.37340
O 1	0.896026	0.808413	0.639822	0.89800	0.79600	0.64100
O 2	0.128143	0.037487	0.626539	0.12610	0.03800	0.63100
O 3	0.392354	0.267663	0.630203	0.39200	0.28000	0.63500
O 4	0.896481	0.808074	0.363350	0.90500	0.79700	0.36100
O 5	0.128559	0.037162	0.377140	0.12830	0.04300	0.37700
O 6	0.392815	0.268035	0.373385	0.39000	0.27400	0.37500
O 7	0.125066	0.534861	0.501821	0.13330	0.53060	0.50000

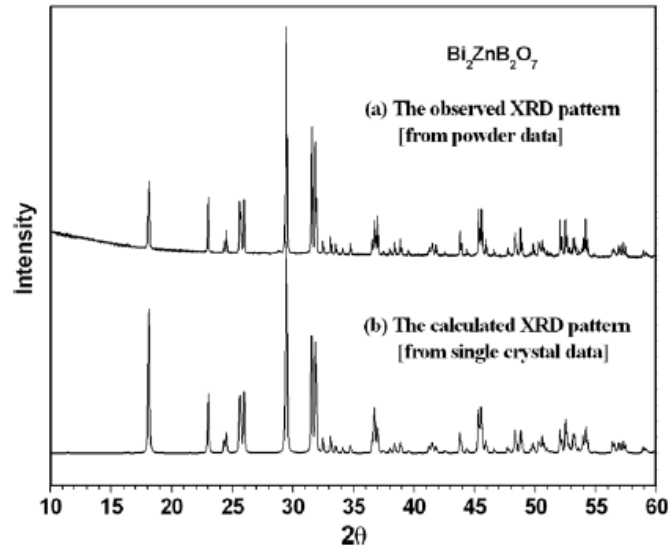


FIGURE 5.5 – : le diagramme de poudre XRD observée de l'échantillon poly-cristallin du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (a) et un cristal unique (b). [31]

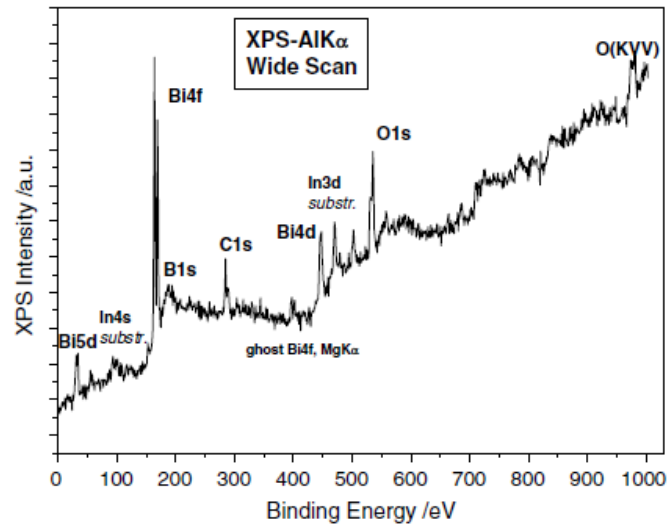


FIGURE 5.6 – : spectre d'analyse XPS des micros cristaux $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ [31]

Expérimentalement [15, 16], la pureté et la composition de l'échantillon préparé à été étudié par l'analyse (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) XPS. Aucune des impuretés évidentes ont été détectés dans le spectre du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (Fig.5.6). L'énergie de liaison du Bi au niveau $4f_{7/2}$ a été trouvée d'environ 159 eV (Fig.5.7), ce qui est très proche de celle dans le cristal Bi_2O_3 (158.8 eV), indiquant que le bismuth à une valence de +3. De même, le Zn $2p_{3/2}$ obtenue et les pics B 1s sont symétriques avec les énergies de liaison de respectivement 1021.6 et 191.4 eV, qui sont en accord avec ceux observés dans le ZnB_4O_7 (1022.92 et 191.79 eV, respectivement) [34], confirmant que les espèces Zn et B existent seulement dans une valence formelle d'états de Zn^{2+} et B^{3+} . Les spectres O 1s sont larges et asymétriques et peuvent être décomposés en deux pics, la Fig. 5.7. Les pics d'énergie inférieurs et supérieurs autour de 530.1 et 531.5 eV ont été dénommé O 1s (1) et de 1 O (2), respectivement, qui sont attribués à des non-pontage d'oxygènes (liaisons B-O⁻) et oxygènes pontage (liaisons B-O-B), respectivement [35]. Nous devrions souligner que le rôle des défauts intrinsèques typiques pour les composés ternaires [36] n'est pas crucial.

En ce qui concerne nos propres calcul, en résumé sur Le tableau 5.1 les valeurs du paramètre de maille a , b et c , du module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B' , calculée pour les composés $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, y compris des valeurs expérimentales. Nos résultats montrent que le paramètre de maille est en bon accord avec la disposition des résultats expérimentaux. Les paramètres internes relaxés des deux composés $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ sont regroupés dans les tableaux 5.2 et 5.3. Nos résultats ont une cohérence interne en comparaisant à ceux mesurées expérimentalement [12] par rayons X.

5.2.2 Structure de bande et de la densité d'états énergétiques

La structure de bande, la densité d'états totale (TDOS) ainsi que ses projections Bi- $s/p/d$ / f , B- s/p , Zn- s / p/d et O- s / p partielles (PDOS) du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ sont représentés sur les figures. 5.8 a et 5.8 b. Le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ de la zone de Brillouin, et le minimum de la bande de conduction (CBM) au point Z, résultant dans un gap d'énergie indirect de 2.5 eV selon les calculs menés par la GGA, et de 3.0 eV en utilisant la EV-GGA. Le gap d'énergie calculé est inférieure au gap mesuré (3.44 eV),

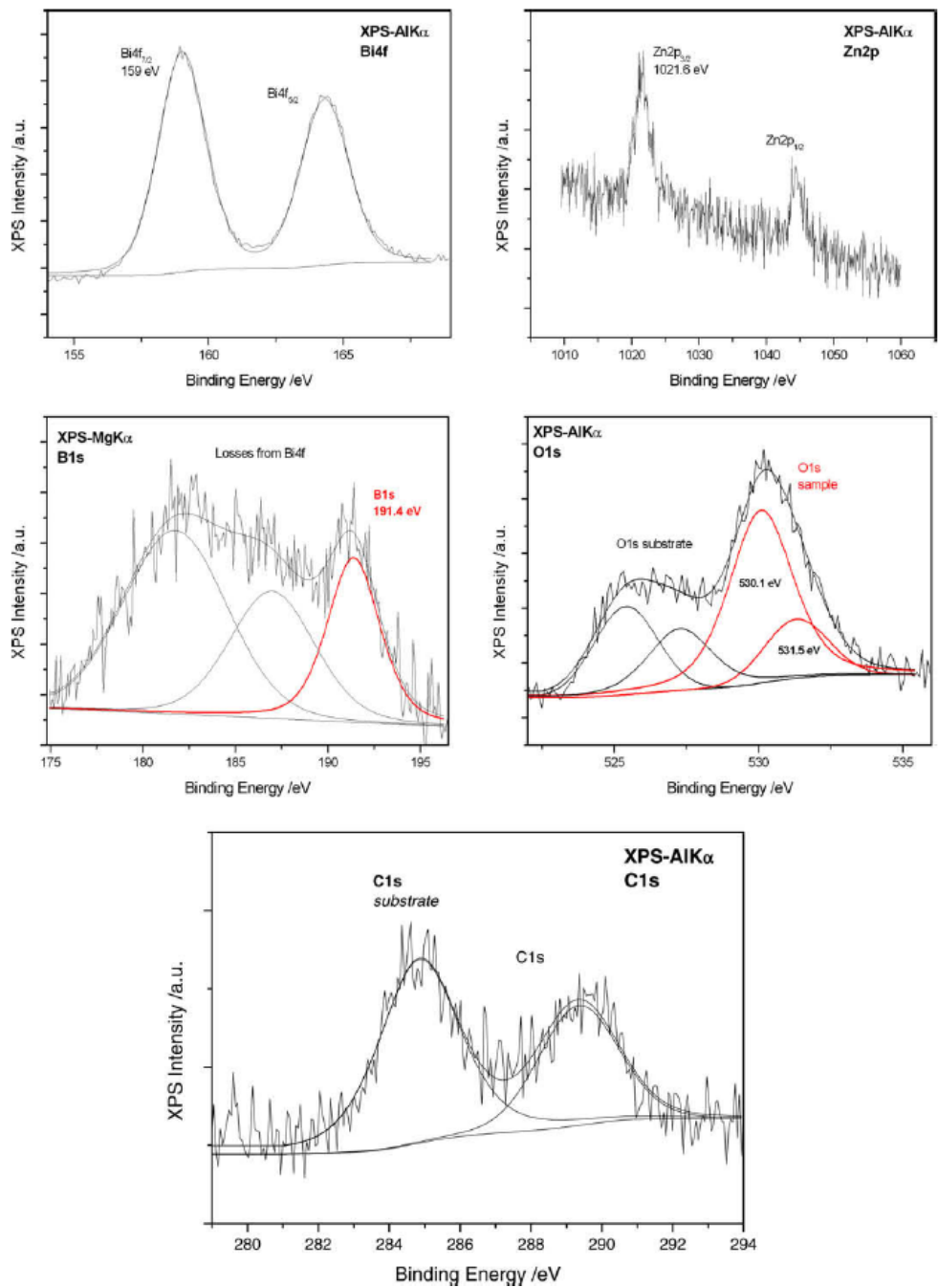


FIGURE 5.7 – : représentation du spectre d’analyse XPS à haute résolution pour les niveaux des cœurs Bi 4f, Zn 2p, B 1s, et O 1s des micros cristaux Bi₂ZnB₂O₇ [31]

TABLE 5.3 – positions de Wykoff comparés à l’expérience du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$

	Positions relaxées (GGA-PBE)			Positions Expérimentales [12]		
Zn	0.242137	0.260144	0.100343	0.24039	0.25937	0.10120
Bi1	0.320814	0.032295	0.613848	0.31869	0.03307	0.61070
Bi2	0.515275	0.313175	0.609775	0.51534	0.31191	0.61233
B 1	0.485992	0.127133	0.157041	0.48340	0.12690	0.16400
B 2	0.384421	0.479619	0.113161	0.38540	0.47880	0.09300
O 1	0.479348	0.140038	0.861791	0.48210	0.14280	0.85800
O 2	0.500000	0.000000	0.249728	0.50000	0.00000	0.24600
O 3	0.587565	0.200516	0.279657	0.58510	0.20040	0.28900
O 4	0.371748	0.174146	0.299201	0.36820	0.16880	0.29900
O 5	0.303053	0.416610	0.960182	0.30560	0.40900	0.96400
O 6	0.365830	0.519418	0.370213	0.35800	0.52280	0.37400
O 7	0.500000	0.500000	0.989672	0.50000	0.50000	0.98900
O 8	0.200480	0.175169	0.767787	0.20000	0.17320	0.77000

[31] comme prévu, cela est une attitude plutôt habituelle venant des calculs menés par la GGA et la EV-GGA [33].

La structure de bande et la densité d’états (DOS) peuvent être divisées en six groupes. A partir des densités partielles (PDOS) nous sommes en mesure d’identifier le caractère du moment angulaire des différentes structures. Le groupe le plus bas dans la gamme d’énergie entre -20.0 et -17.0 eV provient des états O-*s*, Bi-*d*, B-*p* avec de petites mélanges des orbitales B-*s* et Bi-*p* /*f*. Le deuxième groupe entre -10.0 et -9.0 eV a des contributions significatives de Bi-*s* et de très faibles contributions d’états O-*p* et B-*s/p*. Le troisième groupe autour de -8.0 eV est principalement de O-*p* avec une faible contribution de B-*s/p/d*. Le groupe de -7.0 eV jusqu’à l’énergie de Fermi (E_F) est principalement constitué des états O-*p* avec de faibles contributions des états B-*s/p*, Bi-*p/f* et Zn-*s/p/d*. Les groupes de la CBM jusqu’à 8.0 eV sont dues aux états Bi-*p* et Zn-*s* avec de faibles contributions des états Zn-*p*, Bi-*d/f* et B-*p*. Le dernier groupe de 8.0 eV et en dessus, a une contribution significative de B-*p*, Zn-*p* et quelques faible hybridation des états de Bi-*s/p/d/f*, B-*s* /*p*, et O-*s/p*. La structure électronique de la bande de valence supérieure est dominée par des états O-*p*. On remarque que la plupart des caractères O-*p* sont concentrés dans la

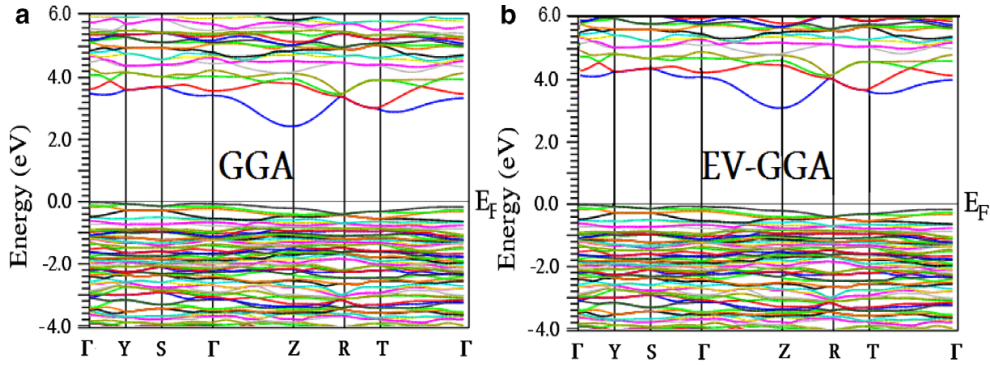


FIGURE 5.8 – structure de bande du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ calculée par la EV-GGA (a) et la GGA (b), montrant le niveau de Fermi au niveau zéro eV.

bande de valence supérieure, avec seulement des quantités négligeables dans la bande de conduction.

A partir de PDOS, nous notons une hybridation des états de Zn-*s* avec ceux des états Zn-*p* autour de -7.0 eV jusqu'au niveau de Fermi E_F . Dans la même région, nous remarquons aussi une autre forte hybridation entre les orbitales B-*s* et Bi-*p* et B-*p* avec Bi-*d*. Dans le CB dont l'énergie va de 6.0 à 13.0 eV, nous remarquons que le Bi-*d* est fortement hybridé avec le B-*p*, et Bi-*f* avec B-*d*. Également, l'orbitale O-*p* montre une forte hybridation avec O-*s* et Bi-*s*. Il serait aussi intéressant d'élucider la nature de la liaison chimique de la densité totale et le moment angulaire projeté DOS (DOS partielle). Nous observons que la DOS, allant de -10.0 eV à $-E_F$ est plus grande pour les états Bi-*s* (1.47 électrons/eV), O-*p* (1.6 électrons/eV) et B-*p* (0.25 électrons/eV) en comparant le total DOS avec le moment angulaire projeté des états Bi-*s*, O-*p/s*, et B-*p* comme le montre la figure. 5.9. Ces résultats montrent que certains électrons des états de Bi-*s*, O-*p*, et B-*p* sont transférés dans la bande de valence VB et participent à des interactions de faibles covalence entre les atomes B et O, ainsi entre les atomes Bi et atomes B, et les interactions de covalence substantielles entre les atomes Bi et O. Toutes les liaisons B-O et Bi-B sont prédominante par un caractère ionique, et les liaisons Bi-O sont plutôt à caractère covalent. En conséquence, nous pouvons également dire que les liaisons covalentes Bi-O sont plus fortes que les liaisons B-O ou Bi-B.

La figure 5.10 représente le moment angulaire décomposé de la densité d'état éner-

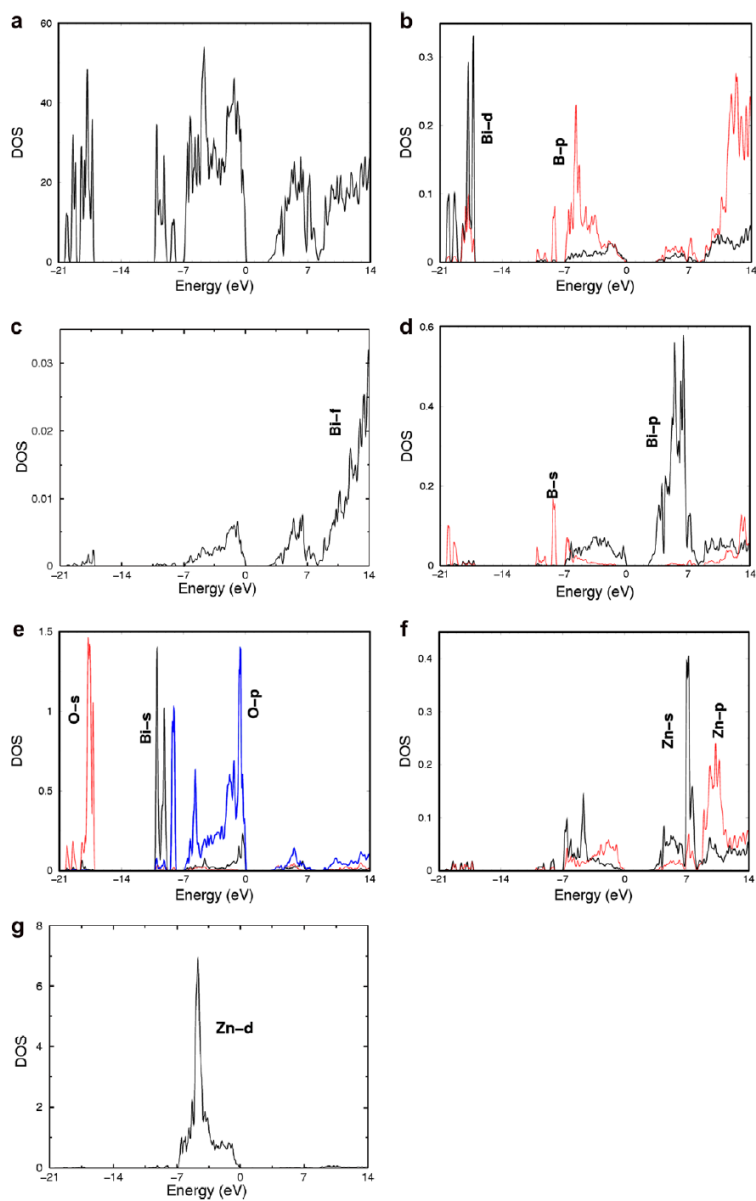


FIGURE 5.9 – la densité d'états totale et partielle (états/eV unité de cellule) du Bi₂ZnB₂O₇ en utilisant EV-GGA. (a) la densité d'états totale, (b) les densités d'états partielles B-p et Bi-d (états/eV unité de cellule), (c) les densités d'états partielles Bi-f (états/eV unité de cellule), (d) les densités d'états partielles B-s et Bi-p (états/eV unité de cellule), (e) les densités d'états partielles O-s/p et Bi-s (états/eV unité de cellule), (f) les densités d'états partielles Zn-s/p (états/eV unité de cellule), (g) les densités d'états partielles Zn-d (états/eV unité de cellule)

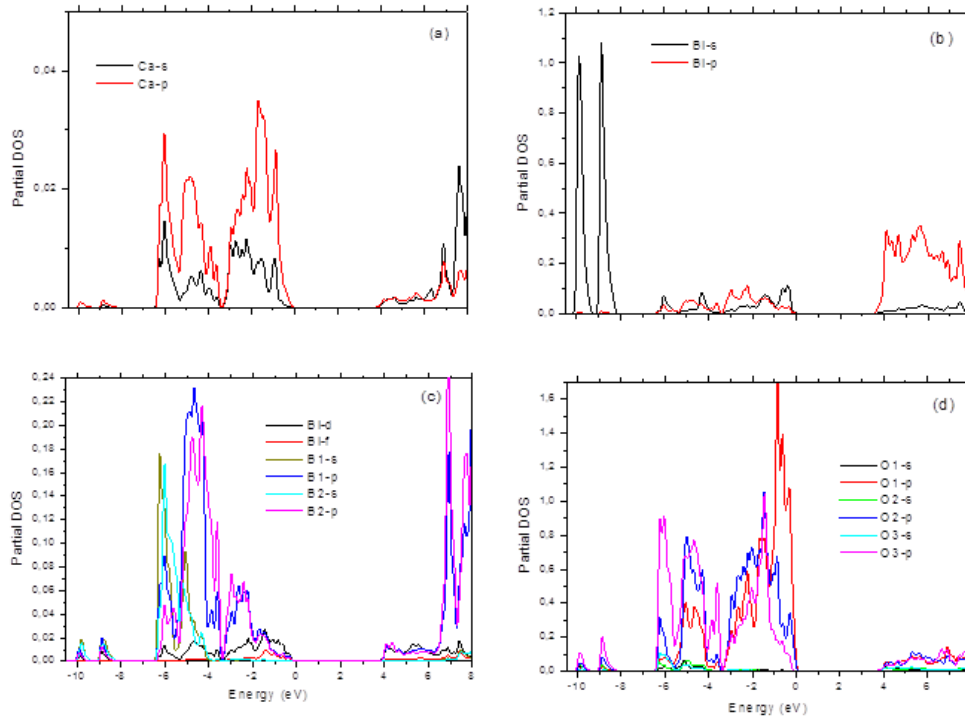


FIGURE 5.10 – densités d'états partielles du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$

gétique totale du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Deux groupes de bandes sont situées au-dessous du niveau de Fermi E_F . Les énergies les plus basses sont principalement formées par la contribution de l'orbitale s comme ceux de l'atome Bi. Le groupe le plus proche du niveau de Fermi est essentiellement dû à un mélange des états p et s pour le reste des atomes. Nous remarquons dans cette région qu'il y a une forte hybridation sp entre les atomes Bi, B, et les atomes d'oxygènes. Toutes les liaisons B-O et Bi-B ont un caractère ionique prédominant, alors que les liaisons Bi-O sont de caractère covalent, où certains électrons des états de Bi- p , O- p , Ca- s , et B- p sont transférés dans la bande de valence et contribue dans la faible interaction covalence entre les atomes B et O et entre les atomes Bi et B.

Nos valeurs du gap théorique du $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ sont E_g (GGA) = 2.96 eV et E_g (EV-GGA) = 3.50 eV (voir figure 5.11), ce qui semble être assez proche de celui mesuré expérimentalement (3,44 eV) par Majhi et al. [36]. Nous tenons à ajouter que lors des

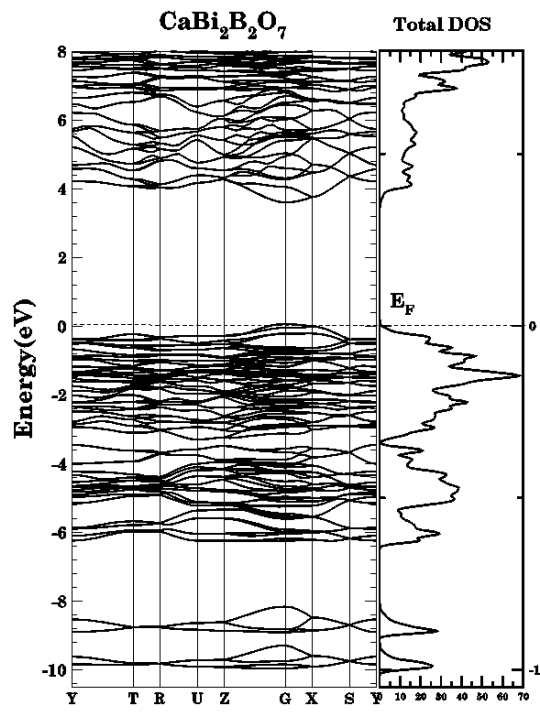


FIGURE 5.11 – structure de bande à gauche et densité d'état totale à droite du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, calculée par l'approche EV-GGA.

calculs effectués sur ce travail, la mbj-LDA n'était pas encore implémenté sur le code WIEN2k.

5.3 Propriétés locales

La contribution du groupe de borate à l'effet du SHG¹ peut être prédite quantitativement comme a été présenté par Li et al [37]. Dans les dimères B_2O_5 , les groupes ioniques trigonaux BO_3 planes sont opposés l'un à l'autre et restent à un certain angle, qui est responsable pour les grands effets du SHG. La grande contribution à cet effet est due à la paire d'électrons isolés des cations polarisables Bi^{3+} dans les polyèdres BiO_6 . Ainsi, les liaisons atomiques de ce composé sont essentielles à analyser. Nous pouvons calculer le chemin qui existe à travers la ligne du gradient de liaison entre deux noyaux. Cette connexion est appelée *chemin de liaison* qui est un point critique de liaison dans l'argot de la théorie QTAIM.

A partir des résultats trouvés dans la Réf. [12], il est clair que la coordination asymétrique dans le $Bi_2ZnB_2O_7$ est située autour des cations Bi^{3+} , la formation des groupes B_2O_5 est claire, voire figure 5.12. Elle est imposée par la présence des paires des électrons stéréo actives libres : la plus courte des deux liaisons Bi1-O4 et Bi2-O4 empêchent l'atome O4 de s'approcher de l'atome B1 (B1 • • • O4) et empêche la formation des groupes tétraédriques B_2O_7 autour de B1. Alternativement, les groupes de B_2O_5 pourrait être considéré comme le produit d'une transformation extrême displacive dans laquelle la formation de deux liaisons Bi-O4 est favorisée par rapport à celle de la liaison B1-O4. La situation dans le $CaBi_2B_2O_7$ est particulièrement compliquée par le fait que la cellule primitive contient un total de huit triangles B-O (deux groupes $[BO_3]^{3-}$ par unité de formule). Ces huit triangles occupent deux ensembles de quatre membres des positions de Wykoff. Tous les triangles au sein d'un tel ensemble peuvent être créés par l'application du groupe de transformation (C_{2v}) à l'un des triangles, tandis que chaque ensemble peut être réorganisé dans l'autre par une pure translation fractionnelle. D'autre part, nous avons également analysé l'occurrence des liaisons Bi-O, B-O, Ca-O, et Zn-O dans les structures du $Bi_2ZnB_2O_7$ et

1. plutôt un caractère non centro symétrique, les groupes ponctuels n'ont pas de centre d'inversion (non-centrosymétriques)

TABLE 5.4 – : les points critiques de liaison et les rayons ioniques (R1 et R2) sont donnée en Bohr, les angles (r1 –b- r2) en (°), les densités de liaison $\rho_b(r)$ et l’ellipticité ϵ , cas du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$.

Atom1	Atom2	r1(bohr)	r2(bohr)	r1-b-r2(degree)	$\rho_b(r)$	ϵ
Zn	O6	2.9489	2.9705	172.6116	0.0089	0.6994
Bi1	O1	3.2749	2.7997	177.6220	0.0123	0.1841
O3	Bi1	2.7788	3.2713	177.5280	0.0126	0.5190
O6	Bi2	2.6880	3.1719	175.6837	0.0155	0.1979
O5	Bi2	2.6607	3.1171	179.0651	0.0168	0.0364
O7	Bi2	2.4264	2.8275	178.9318	0.0264	0.1136
Bi1	O2	2.7165	2.3800	177.5870	0.0319	0.1351
Bi2	O4	2.6727	2.3610	176.7584	0.0341	0.1349
Bi2	O6	2.5864	2.2795	176.1111	0.0399	0.0668
Bi1	O4	2.5395	2.1982	178.5418	0.0455	0.0449
Bi1	O1	2.4613	2.1764	178.1801	0.0529	0.0506
Bi1	O6	2.3028	2.0393	176.3874	0.0716	0.2224
Bi2	O1	2.2519	1.9870	177.4841	0.0818	0.2057
O5	Zn	1.9273	1.8332	178.6503	0.0825	0.1539
Zn	O4	1.8147	1.9176	179.3801	0.0867	0.0562
Zn	O3	1.8074	1.9057	179.5528	0.0885	0.1970
Bi1	O4	2.2094	1.9535	179.6044	0.0903	0.3088
Zn	O8	1.8023	1.8946	179.7818	0.0904	0.1216
Bi2	O3	2.1544	1.8986	179.5705	0.0102	0.2759
O8	Bi1	1.8860	2.1483	179.5568	0.1038	0.2761
Bi2	O8	2.1417	1.8763	179.5164	0.1060	0.1687
O4	B1	1.9205	0.9517	179.4191	0.1532	0.0920
O3	B1	1.8939	0.9411	179.5143	0.1599	0.0901
B1	O2	0.9235	1.8512	177.4862	0.1666	0.0593
B1	O1	0.9244	1.8489	179.4088	0.1738	0.0457
O7	B2	1.7766	0.8945	177.4493	0.1931	0.1233
O6	B2	1.6931	0.8668	179.5788	0.2311	0.0140
O5	B2	1.6936	0.8665	179.8030	0.2337	0.0436

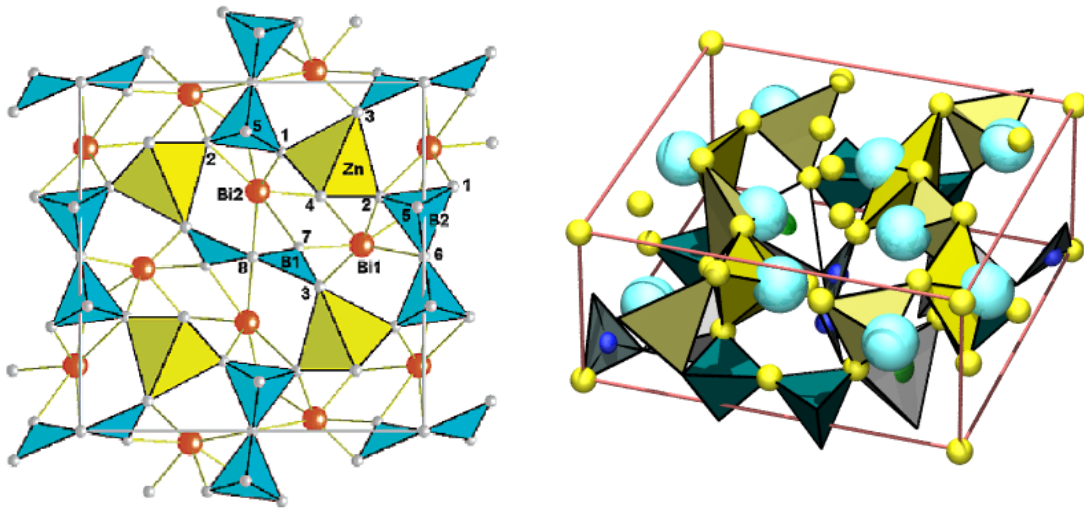


FIGURE 5.12 – à droite représentation 3D des différents polyèdres et à gauche représentation des liaisons distinctes existantes dans le composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$

$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Un ensemble de 27 et 35 différents types de liaisons sont trouvés, respectivement, dans les cristaux $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, qui ont leurs angles proches de 180° , voir figure 5.12. Nous pouvons supposer à partir du tableau 5.4, l'existence de deux séries distinctes de liaisons Bi2-O6, Bi1-O1 et Bi1-O4, dans le $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, et aux différents groupes de liaisons Bi1-O5, Bi2-O2, O3 Bi2-O3 et Bi1-O4 dans le second composé, les polyèdres sont significativement asymétriques, ce qui conduit à une annulation réduite de polarisabilités de la liaison Bi-O et une forme non-centrosymétrique plus forte. En fait, il a été vérifié que la susceptibilité d'optique non linéaire est très sensible à la longueur des liaisons chimiques dans le cristal [38].

5.3.1 Forme et propriétés de la densité de charge électronique

Une autre façon de regarder les liaisons cristallines consiste à partitionner les composés étudiés en un ensemble de régions non-chevauchées et spatialement remplies (bassins). Comme l'intégration est effectuée numériquement, en raison des erreurs d'intégration sur plus d'un millier d'électrons ; il convient d'indiquer que la charge résiduelle sur la cellule

TABLE 5.5 – présentation du volume, la charge, et le transfert de charge CT des bassins atomiques pour les composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Atom	$\mathcal{V}(\Omega)$ (bohr ³)	$Q(\Omega)$	Charge transfer CT	$\mathcal{V}(\Omega)$ (bohr ³)	$Q(\Omega)$	CT
Zn/Ca	73.5449	1.2912	0.6456	79.9927	1.6168	0.8723
Bi1	127.0627	1.9273	0.6424	128.7825	1.8863	0.6288
Bi2	127.3714	1.8891	0.6297	129.4582	1.8770	0.6257
B1	10.1399	2.3032	0.7677	12.3370	2.2810	0.7603
B2	12.7873	2.2849	0.7677	12.7769	2.2937	0.7646
O1	91.6380	-1.3851	0.6926	98.7027	-1.4404	0.8135
O2	85.2138	-1.5305	0.7653	96.6510	-1.4435	0.8145
O3	88.5661	-1.3541	0.6771	91.8144	-1.4952	0.8318
O4	84.6585	-1.3580	0.6790	100.5202	-1.4949	0.8316
O5	99.2557	-1.4649	0.7325	95.6198	-1.4131	0.8044
O6	94.5401	-1.4483	0.7323	93.3341	-1.4412	0.8137
O7	89.1148	-1.5826	0.7913	99.8146	-1.2481	0.7494
O8	90.4996	-1.2031	0.6016	–	–	–

unitaire, est égale à -8.59×10^{-2} électron, et l'erreur absolue dans le volume de cellule est de 0.002 \AA^3 . Les bassins atomiques des composés étudiés contiennent une charge nette substantielle semblable à l'état d'oxydation nominal à partir de laquelle nous pouvons facilement prévoir le caractère de la liaison chimique.

La figure 5.13 représente une sélection des volumes de la densité de charge asymétrique du groupe BiO_6 . On peut voir que l'oxygène a un nombre variable de faces. Ces différences dans les volumes de la densité de charge figurent dans le tableau 5.5. Selon la formulation de Bader [39], chaque point critique de liaison (BCP) peut être décrit par sa position, sa densité d'électrons à ce point, ses valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ de la matrice de Hessienne, et son Laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Les valeurs négatives du Laplacien ($\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$) présentent une caractéristique de liaison covalente, tandis qu'une région de déplétion de charge dans la liaison est associée à une valeur positive du Laplacien ($\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$) qui est une caractéristique de la liaison ionique. En outre, l'ellipticité de la liaison, définie par la formulation de Luaña et al. [40] : $\epsilon = (1 - \lambda_2/\lambda_1)$, mesure combien la liaison est allongée dans la direction λ_1 , comparée à λ_2 . La grande valeur d'ellipticité indique que la liaison a un caractère significatif π . Les valeurs de Laplacien du $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ sont quasiment toutes

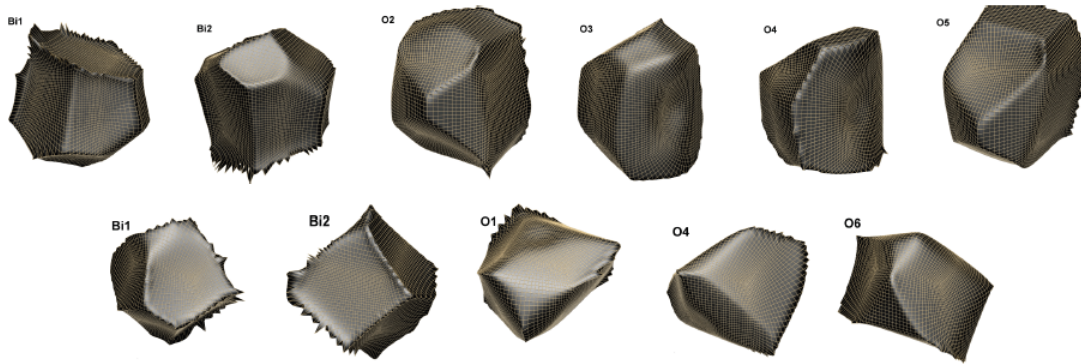


FIGURE 5.13 – représentation des bassins atomiques des ions (Bi et O) dans le composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (en haut), et dans le composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (en bas)

positives, indiquant la déplétion de la charge dans la région de la liaison et de très faible densité d'électrons $\rho_b(\vec{r})$, ce qui signifie que ces liaisons sont très faibles, caractérisé par un shell (cœur) fermé (liaisons covalentes partiellement ioniques avec un caractère ionique dominant). Dans le cas des liaisons de l'oxyde de bore, une valeur plus élevée de la densité électronique indique que ces liaisons sont plus fortes que les autres. L'ellipticité dans le composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ conduit à de grands changements dans l'orientation de la distribution de charge dans les chemins de liaisons Bi-O. Ces variations dans les valeurs des propriétés topologiques jouent un rôle important dans l'amélioration des propriétés du NLO dans nos composés. Les changements observés peuvent être mieux interprété avec la distribution dans le plan affiché dans la figure 5.13, où une similitude entre les caractéristiques globales des distributions $\nabla^2\rho(\vec{r})$ peut être montrée. Cependant, une petite différence peut être détectée, principalement dans les régions intérieures de l'anneau et dans la position du groupe $(\text{BO}_3)_2\text{O}$.

La caractéristique la plus frappante des bassins ioniques est, peut-être, leur anisotropie et leurs formes irrégulières, comme nous pouvons apprécier sur la figure 5.13, on peut dire que la densité est distordue. Outre la caractérisation spécifique des propriétés des liaisons des composés étudiés ici, il existe plusieurs caractéristiques intéressantes émergentes de l'analyse globale des résultats. L'un des plus importants est l'asymétrie des bassins d'oxygènes. Cet environnement asymétrique est souvent nécessaire pour les propriétés

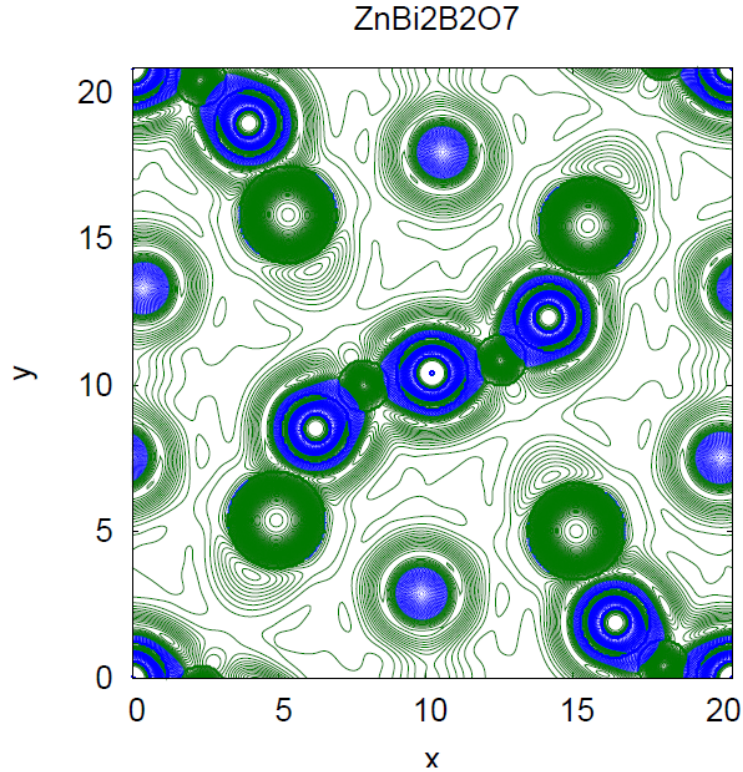


FIGURE 5.14 – représentation de l'isosurface négative du champ du Laplacien en bleu et de la densité en vert du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$. L'échelle des longueurs est en Bohr/électron.

des matériaux technologiquement importants, car il rend la formation des groupes B_2O_5 ainsi que les groupes tétraédriques B_2O_7 autour de B1 asymétrique et marque le traitement des phénomènes de l'optique non linéaire comme le SHG. L'origine de la propriété SHG est le transfert de charge due à la puissance du phénomène push-pull le long de la direction de la liaison de l'oxygène par la liaison de pont $\text{B} = \text{O}-\pi$. L'asymétrie de la forme (volume) de la densité de charge révèle une distorsion de cette dernière, ce qui implique une augmentation dans la valeur de l'hyper polarisabilité non linéaire, probablement la valeur de la susceptibilité du deuxième ordre $\chi_{333}^{(2)}(\omega)$, voire travail publié [42]. Plus l'anisotropie ou la distorsion est grande plus les électrons sont libres de se mouvoir dans leur bassin volumique, et donc plus le phénomène non linéaire est important.

Comme autre propriété locale, nous pouvons aussi définir une échelle d'ionicité des

charges et de l'analysée. Par exemple, comparer la charge topologique $Q(\Omega)$ à la valeur nominale de l'état d'oxydation d'un atome, $OS(\Omega)$ (par exemple $OS(\Omega) = 3$ pour le Bi^{3+}); et définir l'indice du transfert de charge de l'atome dans le cristal $CT(\Omega) = 1 - (OS(\Omega) - Q(\Omega))/OS(\Omega)$. Ainsi, le CT dans le groupe à travers la liaison B-O favorisera généralement une disposition du phénomène « a head-to-tail » (non-centrosymétrique) des composés étudiés, et ainsi améliore la réponse du SHG². Selon la figure 5.14, une tentative de raffinement des paramètres de déplacement anisotropiques pour les atomes de Bi a montré une forte anisotropie avec des déplacements perpendiculaire de grandes amplitudes à l'axe c . Les triangles alternatifs de BO_3 et les prismes trigonaux MO_6 formant des cycles à six chaînons de couches (001), donnant un arrangement non-centrosymétrique. Les géométries des groupes Bi-O7-Bi2 contribuent aussi au caractère non-centrosymétrique du système. Ces changements résultent dans une coordination fortement asymétrique pour le Bi1 et le Bi2, avec trois liaisons Bi-O courtes dans chaque cas. De même, on peut s'attendre que la géométrie des groupes Bi1-O7-Bi2 donne de faibles moments dipolaires pour chaque dimère bismuth et leurs orientations opposées dans les couches adjacentes diminuent leur contribution nette.

5.3.2 Moments dipolaires locales

Le moment dipolaire de n'importe quel système fini à N électrons dans son état fondamental est une quantité bien définie. Si l'on considère maintenant un solide macroscopique, la quantité correspondante est la polarisation macroscopique, qui est un concept essentiel dans toutes les descriptions phénoménologiques des diélectriques : cette quantité est idéalement définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique, divisé par son volume. Le problème est que, quand on utilise l'équation $\langle \vec{R} \rangle = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$. La connaissance de la distribution électronique interne du cristal est insuffisante pour pouvoir déterminer le dipôle de façon précise. Pour cette raison, il faut déterminer la variation de la polarisation macroscopique dans le cristal. La distribution électronique des orbitales de valence est continue, et souvent très délocalisée (particulièrement dans les diélectriques covalents).

2. Pour mieux comprendre ce comportement, nous invitons le lecteur à lire le travail de l'un de mes collègues au sein du groupe de travail <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.270>

Le premier moment électrostatique atomique dit la polarisation dipolaire atomique, voir chapitre 4, est un vecteur tridimensionnel avec des composantes et des magnitudes définies dans les équations 4.32 et 4.36, respectivement :

$$\vec{\mu}(\Omega) = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -e \int_{\Omega} \vec{x}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ -e \int_{\Omega} \vec{y}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ -e \int_{\Omega} \vec{z}\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{pmatrix} = -e \int_{\Omega} \vec{r}_{\Omega}\rho(\vec{r}) \quad (5.2)$$

$$Q = -\frac{e}{2} \begin{pmatrix} \int_{\Omega} (3x_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2)\rho(\vec{r})d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} \vec{x}_{\Omega}\vec{y}_{\Omega}\rho(\vec{r})d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} \vec{x}_{\Omega}\vec{z}_{\Omega}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ 3 \int_{\Omega} \vec{y}_{\Omega}\vec{x}_{\Omega}\rho(\vec{r})d\vec{r} & \int_{\Omega} (3y_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2)\rho(\vec{r})d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} \vec{x}_{\Omega}\vec{z}_{\Omega}\rho(\vec{r})d\vec{r} \\ 3 \int_{\Omega} \vec{z}_{\Omega}\vec{x}_{\Omega}\rho(\vec{r})d\vec{r} & 3 \int_{\Omega} \vec{z}_{\Omega}\vec{y}_{\Omega}\rho(\vec{r})d\vec{r} & \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2)\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Pour des molécules à symétrie axiale et linéaire, le tenseur quadripolaire est diagonal dans les axes moléculaires, avec des composantes $Q_{xx} = Q_{yy} = 1/2Q_{zz}$ non nulles, voir chapitre 4. Le signe multipolaire indique s'il y a une addition ou une soustraction du champ électrique appliqué. Les grandes valeurs des composantes individuels de la polarisabilité indiquent une délocalisation importante des charges dans les directions **x**, **y** et **z**. Les moments multipolaires de nos composés sont réunis dans le tableau 5.6. La faible liaison des noyaux et la grande délocalisation des électrons ont tendance à favoriser l'ampleur de la polarisabilité, en fait, seules les électrons de valence, soit sous forme de liaison covalent/additive (lone paire) sont les plus probable à fournir cette polarisation. Les tendances sont plutôt portées sur la liaison lone paire, car dans une liaison X-Y, le cation X est le plus lourd que l'anion Y, plus le phénomène du SHG est plus grand.

TABLE 5.6 – Moments dipolaires μ et quadripolaires α des composés $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$

	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
$\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$									
Zn	0.32242	2.25617	0.02256	0.26909	-0.52527	0.25618	-0.94125	-0.92009	0.34033
Bi1	-0.15854	-1.74688	-0.43718	-2.22661	1.25178	0.97484	-0.14935	-1.10804	0.81125
Bi2	0.20194	0.00593	-0.18349	-0.65929	0.35953	0.29976	0.18705	0.74504	-0.32723
B1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
B2	0.00038	-0.00117	0.00028	0.00498	-0.01086	0.00588	0.00576	-0.00137	0.00421
O1	0.46487	-0.50251	0.13782	1.34219	-0.94551	-0.39668	-1.68512	-1.00888	1.55049
O2	0.31073	-0.75273	0.16462	0.89832	-1.54129	0.64296	0.36239	0.07192	0.79403
O3	1.24651	-0.59511	-0.80554	-0.65843	1.52628	-0.86785	1.58488	2.61726	-3.33560
O4	-0.12202	0.65619	-0.33442	0.79754	-0.33001	-0.46753	-1.12474	1.74038	1.07074
O5	-0.63830	-0.43047	-0.58263	-0.23869	0.18292	0.05577	-0.02714	-1.39244	-0.84395
O6	-0.23747	0.39592	0.85184	1.59273	-0.11049	-1.48223	1.02763	0.38688	-0.58533
O7	0.90835	0.28640	-0.40131	-1.68313	0.48786	1.19527	0.17876	1.18213	1.05451
O8	-0.70257	0.95531	0.31547	-0.90361	-0.81546	1.71907	2.34882	1.21020	-0.15049
TOT	1.59629	0.52705	-1.25199	-1.46492	-0.47052	1.93544	1.76769	3.52299	0.38296
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$									
Ca	0.10874	0.13535	0.00299	0.10951	-0.09611	-0.01339	-0.11645	-0.00201	-0.00094
Bi1	0.51002	-1.23065	1.93955	0.08184	1.03667	-1.11851	-0.96164	-0.07259	0.91736
Bi2	0.51496	-1.16878	-1.94954	0.15944	1.01249	-1.17193	-1.12193	0.31082	-0.83538
B1	-1.44532	-1.39325	0.12734	-0.93774	-0.07819	1.01594	-1.23339	0.59740	0.01058
B2	-1.39018	-1.43325	-0.10587	-0.88654	0.24138	0.64516	-0.79760	-0.66265	0.00369
O1	0.18012	0.33180	0.20142	1.29109	-0.62867	-0.66242	0.92735	-0.77823	-0.52274
O2	-0.10097	-1.13842	-0.26929	2.62461	-3.78200	1.15739	0.49690	-0.31282	-0.35930
O3	-0.17827	-1.99098	-0.17215	-0.26085	-2.44082	2.70166	0.66161	-0.02583	-0.31685
O4	0.20001	0.33222	-0.22086	1.40441	-0.50333	-0.90108	0.99880	0.89983	0.51544
O5	-0.05653	-1.18023	0.40221	2.61129	-3.19788	0.58659	0.78195	0.64510	1.13024
O6	-0.19159	-2.05736	0.31110	-0.10704	-2.55960	2.66664	0.03217	-0.51309	0.71696
O7	-0.09938	0.69405	-0.07513	1.08033	2.31366	-3.39399	-0.29295	-0.07116	-0.00818
TOT	-1.94839	-10.09950	0.19177	7.17036	-8.68241	1.51205	-0.62518	0.01477	1.25088

Deuxième partie

Effet de la pression sur les propriétés locales des pérovskites cubiques AMX_3

Le concept de la structure moléculaire comme une collection d'atomes liés entre eux par un réseau de liaisons est essentiel dans la chimie, la physique et la biologie. Son grand intérêt est fermement basé sur la force d'innombrables expériences, et tire surtout ses succès de sa capacité à organiser l'information empirique. Remarquablement, ce concept semble être sans rapport avec le postulat de la mécanique quantique, en dépit de l'absorption immensément féconde des idées de sciences moléculaires quantique [24]. La théorie des atomes dans les molécules (AIM) développée par Bader et ses collaborateurs [24] a toutefois donnée une base, rigoureuse à la mécanique quantique pour ce concept moléculaire de la structure. Par le biais de l'analyse de la fonction d'onde moléculaire multi électron, la théorie AIM donne des réponses claires à de nombreuses questions d'aspect fondamental et fréquent, telles que celles de la taille et de la forme de l'atome, et de l'ionité. La théorie AIM ne repose sur aucune approximation, et ne fait à aucun usage de data expérimentale. La qualité de ses prédictions est déterminée par la qualité de la fonction d'onde analysée.

En particulier, la caractérisation complète des propriétés topologiques de la densité électronique des solides est un vrai challenge, en partie à cause de la grande difficulté à déterminer tous les points critiques (CP) et de la difficulté à effectuer l'intégration sur les bassins atomiques dans des composés à haute symétrie (systèmes cristallins). Plusieurs différences importantes apparaissent, du point de vue de la théorie AIM, entre les molécules en phase gazeuse et les solides cristallins : en fait, dans les solides : les bassins atomiques ont des frontières bien définies et en compasse un volume bien fini. Et tandis que les CP de cycle et de cage sont rares dans la plupart des molécules organiques, ils sont très abondants dans les cristaux. En conséquence, le graphe moléculaire d'un solide peut être très compliqué et, plus important, il ne donne qu'une très mauvaise image des propriétés topologiques de la densité électronique. Dans ce rapport, nous discuterons de certaines caractéristiques les plus importantes de la topologie de la densité électronique dans quelques pérovskites alcalines halogénures type AMX_3 . Par conséquent, l'un de nos motivations dans l'application de la théorie de l'AIM à analyser des pérovskites était de déterminer si un lien entre la stabilité et la topologie de la densité électronique existe ou non.

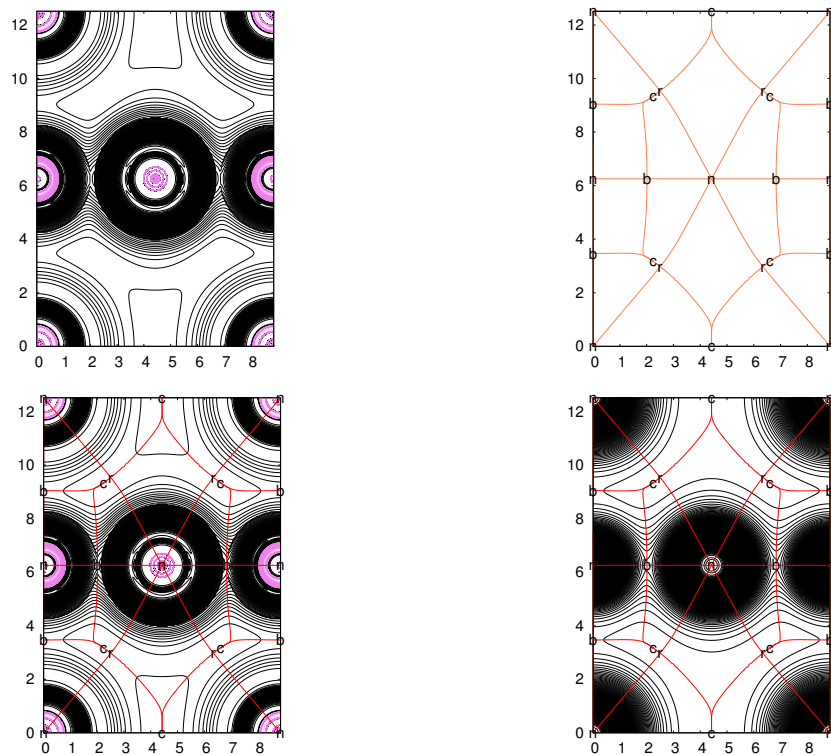


FIGURE 5.15 – de gauche à droite respectivement, (a) le Laplacien, (b) la représentation du gradient donnant les bassins atomiques, (c) la topologie de de la densité électronique, et (d) la topologie du Laplacien du composé ionique la pérovskite CsHgO_3

5.3.3 Analyse topologique de la densité électronique ρ sous pression zéro, concept de classification topologique

L'analyse topologique des atomes et des molécules développées par Bader et collaborateurs introduit une partition de l'espace euclidien dans des régions ne se chevauchant pas et définies par des surfaces de flux de gradient zéro de la densité électronique ρ . La détermination de ces surfaces est réalisée en localisant la position et le type des points de gradient zéro, les points critiques (CP), et les lignes de champ qui les relient. Des points critiques (CP) sont associés à chaque bassin d'attraction dont les lignes de champ partagent la fin ou le début des CP. Ainsi un noyau sera identifié comme le centre de son bassin atomique. Ainsi, un ensemble de points critiques se dessinent sur notre topologie de la densité ρ (pour plus de détails voir le chapitre 2.1)

Le but ultime de la théorie des atomes dans les molécules peut être décrit comme la géométrisation des systèmes moléculaires ou de 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 de moyens conventionnels. 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 d'une pérovskite cubique. Pour cela, nous avons choisi un composé ionique type pérovskite, CsHgO_3 . Les positions de ces atomes sont comme suite : Cs (0.0,0.0,0.0), Hg (0.5,0.5,0.5) et O(0.5,0.5,0.0). Ce composé étant cubique cristallisant dans le groupe de symétrie **221(Pm-3m)**, possède 48 opérations de symétrie. Pour nos cristaux, la périodicité introduit de nouvelles perspectives :

- (a) le groupe d'espace de symétrie restreint les positions et les types possibles de points critiques CP, comme il se doit. Le nombre total de 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.
- (b) Le concept de faisceau primaire apparaît, comme l'ensemble des trajectoires à partir d'un minimum donné et se termine par un maximum donné. Il est la région

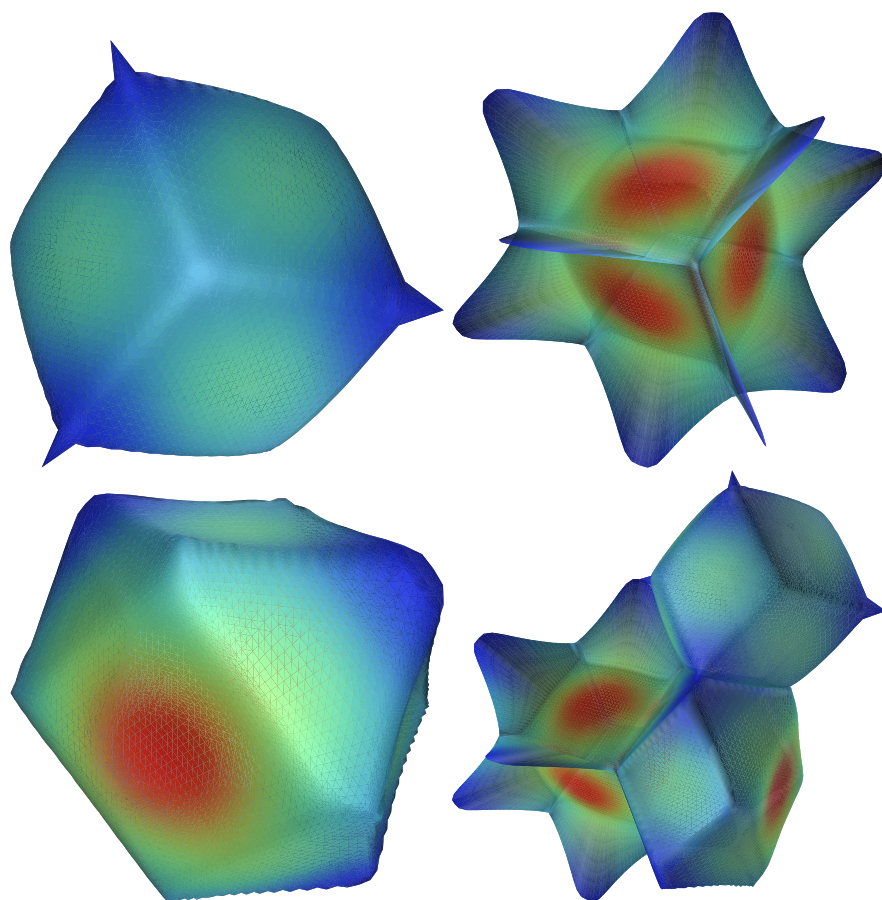


FIGURE 5.16 – Les bassins atomiques pour les atomes Cs (à gauche en haut), Hg (à droite en haut) et O (à gauche en bas) dans la pérovskite CsHgO₃. L'échelle de couleur représente le logarithme de la densité électronique. Tout à droite en bas : les trois bassins atomiques reliés entre eux

minimale de l'espace entourée par des surfaces de flux de gradient nul. Toutes les trajectoires (en rouge sur la figure 5.15) 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 (voire par exemple figure 4.7)

- (c) Les bassins d'attraction doivent être finis et le volume atomique peut être défini sans ambiguïté. Le problème de trouver les CP est loin d'être anodin, la fonction d'onde analysée doit être très fine pour une étude adéquate, notamment une grille de 0.002 ou plus.

L'information riche contenue dans la topologie de la densité électronique peut être clarifiée par un moyen d'instruments de classification *taxonomique* qui permettent une organisation hiérarchique du cristal sous considération. Par exemple, dans le cas des 120 pérovskites AMX_3 discutés par Luaña et al [43], les positions spéciales de Wyckoff du groupe Pm-3m, 1a, 1b, 3c, et 3d ont été trouvées être eux-mêmes des CP. Le type de CP à ce stade est le premier critère taxonomique. Pour l'introduction de la notion de famille topologique : le groupe de recherche [43], a fait l'affectation des familles suivantes : \mathfrak{B} , \mathfrak{R} , \mathfrak{C} , si le CP est une liaison à 3c : un anneau, ou un point de cage, respectivement. Selon cette étude [43], La famille des AMX_3 contient de nombreux cristaux : 2 dans \mathfrak{B} , 48 dans \mathfrak{C} , 70 dans \mathfrak{R} . De plus l'organisation est acquise grâce à un deuxième critère de classification, qui est le nombre total des différentes-symétries des CP, $\tau = \tau_n + \tau_b + \tau_r + \tau_c$ où τ sont les nombres totales de différents CP de chaque type. Ce deuxième niveau, à donner les sept espèces topologiques suivantes $\mathfrak{B}10$, $\mathfrak{R}9$, $\mathfrak{R}11$, $\mathfrak{R}13$, $\mathfrak{C}8$, $\mathfrak{C}10$ et $\mathfrak{C}12$.

L'intégration sur les bassins ioniques est un calcul très exigeant. L'algorithme mis en œuvre dans le programme **critic** [41] consiste à échantillonner un certain nombre de rayons définis par des coordonnées sphériques (voire chapitre 4). La position de la surface du bassin est déterminée le long de chaque rayon, et une quadrature de Gauss est utilisée pour intégrer les propriétés locales par rapport à la coordonnée radiale pour chaque rayon (équation (4.15)). La symétrie du site est utilisée pour améliorer la performance de cette méthode (voir section 4.2 du chapitre 4). Une grille de (paramètre du réseau en Bohr /0.002) points a été utilisée dans ce travail. Toutes les pérovskites de notre étude sont

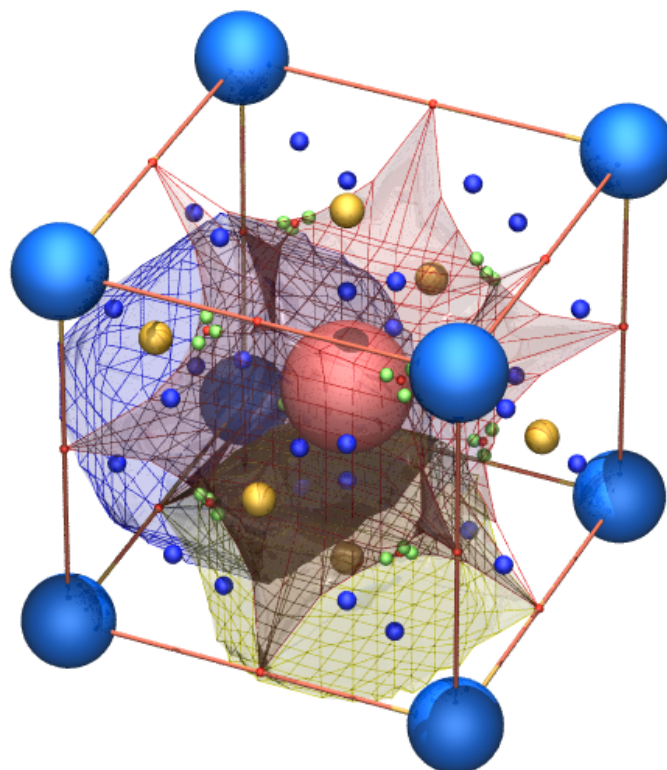


FIGURE 5.17 – en rouge claire au centre l'atome Hg, en doré l'atome O et en bleu claire l'atome Cs, pour les petites boules, on peut voir : en bleu les BCP, en vert les RCP et en rouge les CCP, les bassins sont centré par leur atome respectives et délimité par les points critiques

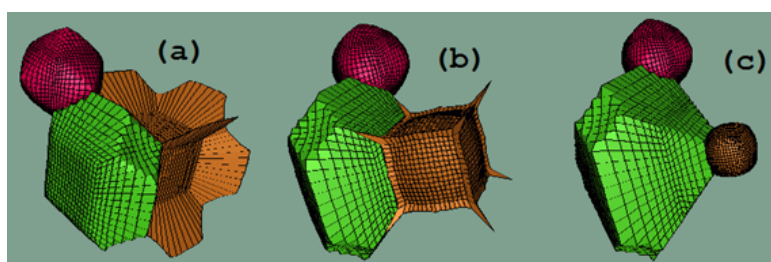


FIGURE 5.18 – représentation 3D des bassins atomiques des (a) LiCaF_3 famille $\mathfrak{R}11$, LiZnCl_3 famille $\mathfrak{R}9$ et LiBeI_3 famille $\mathfrak{R}13$

TABLE 5.7 – charge topologique d’un ensemble de pérovskite type AMX_3 , ici la charge est en unité d’électron

Ion A	charge	Ion A	charge	Ion A	charge
Be	1.9541	Li	0.9970	F	-0.9630
Mg	1.8908	Na	0.9914	Cl	-0.9466
Zn	1.8113	K	0.9896	Br	-0.9490
Ca	1.8634	Rb	0.9852	I	-0.9499
Sr	1.8321	Cs	0.9990		
Ba	1.8256				

clairement de types ioniques, comme indiqué par les charges topologiques (voir tableau Tableau 5.7). La charge des ions alcalins est très proche de la valeur nominale de 1, les halogénures ont une charge moyenne $Q(X) = -0.95$ e, et des ions alcalino-terreux varient de $Q(Be) = 1.95$ à $Q(Zn) = 1.8$ e. La variabilité de la charge dans les ions alcalins, d’autre part, augmente à mesure qu’on descend du Tableau Périodique, un effet observé ni sur les halogénures ni sur les ions alcalino-terreux.

Comme dans l’étude [43] (voir la capture d’image 5.3.3), plusieurs faits intéressants sont observés dans l’analyse des rayons ioniques moyens (R). Tout d’abord, la taille ionique augmente au sein de chaque groupe d’ions avec le numéro atomique. Cela devrait être le cas si nous voulons prétendre à une quelconque signification physique de la propriété topologique. D’autre part, la dispersion des rayons ioniques augmente à l’intérieur de chaque groupe d’ions descendant dans le tableau périodique. En ce qui concerne les différences entre ces groupes, les ions alcalino-terreux présentent un rayon plutôt constant le long des différents composés, à l’exception notable du Ba, les ions halogénure présentent une plus grande variabilité. Le fait le plus intéressant est, cependant, en remarque sur la figure 5.21 donnant une classification topologique des différentes familles de pérovskites halogénures en fonction des relations ioniques, une grande dispersion des rayons observée pour les ions alcalins, encore plus grande que celle trouvée pour les halogénures, en nette contradiction avec les polarisabilités des deux groupes. Cette circonstance suggère que la dispersion de $R(A)$ a une origine différente que la dispersion de $R(M)$ et $R(X)$. Il apparaît que les ions A sont faiblement reliés et vibrent facilement à l’intérieur de la cage constituée d’ions M et X.

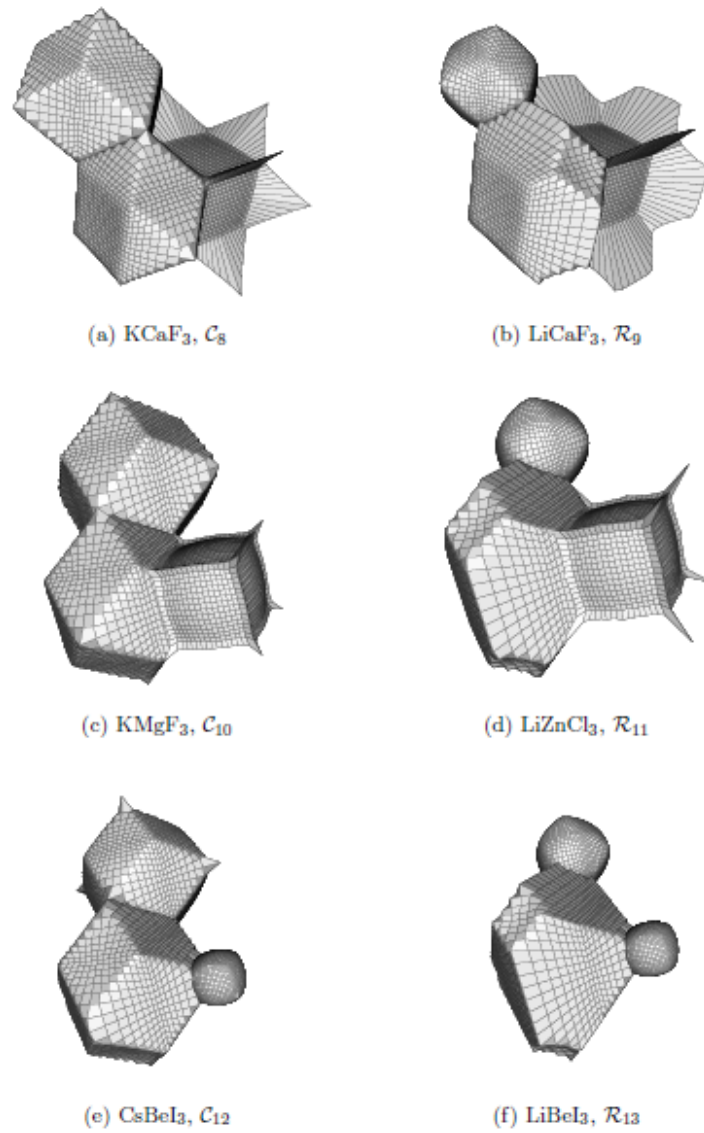


FIGURE 5.19 – représentation 3D des familles de pérovskites [43]

Cristal	$R(M)$	$R_1(X)$	$R(A)$	$R_2(X)$	$R_3(X)$	$\alpha(XX)$
NaCaF ₃	\mathcal{R}_9	2.1464	2.0661	2.6294	3.3280	—
KCaF ₃	\mathcal{C}_8	2.1609	2.0853	3.0581	2.9470	—
RbCaF ₃	\mathcal{C}_8	2.1557	2.0798	3.1812	2.8087	—
CsCaF ₃	\mathcal{C}_8	2.1454	2.0678	3.3133	2.6450	—
LiSrF ₃	\mathcal{R}_9	2.2552	1.9493	2.2445	3.7015	—
NaSrF ₃	\mathcal{R}_9	2.2519	1.9457	2.6256	3.3108	—
KSrF ₃	\mathcal{C}_8	2.2727	1.9695	3.0578	2.9415	—
RbSrF ₃	\mathcal{C}_8	2.2625	1.9594	3.1741	2.7966	—
CsSrF ₃	\mathcal{B}_{10}	2.2379	1.9327	3.2825	2.6157	—
LiBaF ₃	\mathcal{R}_9	2.3594	1.8753	2.2694	3.7193	—
NaBaF ₃	\mathcal{R}_9	2.3419	1.8608	2.6328	3.3107	—
KBaF ₃	\mathcal{C}_8	2.3400	1.8603	3.0306	2.9095	—
RbBaF ₃	\mathcal{C}_8	2.3160	1.8416	3.1291	2.7507	—
CsBaF ₃	\mathcal{B}_{10}	2.2554	1.7924	3.1872	2.5372	—
LiBeCl ₃	\mathcal{R}_{13}	1.3036	2.9894	2.0417	4.0295	3.0356
NaBeCl ₃	\mathcal{R}_{13}	1.3051	2.9950	2.4453	3.6359	3.0406
KBeCl ₃	\mathcal{C}_{12}	1.3389	3.1004	2.9330	3.3451	3.1391
RbBeCl ₃	\mathcal{C}_{12}	1.3414	3.1085	3.0730	3.2201	3.1465
CsBeCl ₃	\mathcal{C}_{12}	1.3278	3.0683	3.1937	3.0234	3.1086
LiMgCl ₃	\mathcal{R}_{11}	1.8287	2.8377	2.2024	4.3970	3.2997
NaMgCl ₃	\mathcal{R}_{11}	1.8281	2.8371	2.6303	3.9673	3.2988
KMgCl ₃	\mathcal{R}_{11}	1.8450	2.8772	3.1088	3.5695	3.3391
RbMgCl ₃	\mathcal{C}_{10}	1.8433	2.8748	3.2485	3.4239	3.3362
CsMgCl ₃	\mathcal{C}_{10}	1.8412	2.8716	3.4163	3.2487	3.3325
LiZnCl ₃	\mathcal{R}_{11}	2.0213	2.5646	2.1755	4.3100	3.2497
NaZnCl ₃	\mathcal{R}_{11}	2.0166	2.5575	2.5893	3.8794	3.2417
KZnCl ₃	\mathcal{C}_{10}	2.0424	2.6053	3.0652	3.5077	3.2917
RbZnCl ₃	\mathcal{C}_{10}	2.0423	2.6071	3.2056	3.3697	3.2928
CsZnCl ₃	\mathcal{C}_{10}	2.0361	2.5984	3.3624	3.1918	3.2825
LiCaCl ₃	\mathcal{R}_9	2.4149	2.8582	2.4441	5.0131	—
NaCaCl ₃	\mathcal{R}_9	2.4136	2.8565	2.9239	4.5291	—
KCaCl ₃	\mathcal{R}_9	2.4157	2.8610	3.4423	4.0200	—
RbCaCl ₃	\mathcal{C}_8	2.4038	2.8436	3.5901	3.8307	—
CsCaCl ₃	\mathcal{C}_8	2.4068	2.8494	3.7937	3.6397	—
LiSrCl ₃	\mathcal{R}_9	2.6199	2.8035	2.5078	5.1621	—
NaSrCl ₃	\mathcal{R}_9	2.6186	2.8019	2.9996	4.6661	—
KSrCl ₃	\mathcal{R}_9	2.6192	2.8038	3.5313	4.1380	—
RbSrCl ₃	\mathcal{C}_8	2.6050	2.7850	3.6838	3.9389	—
CsSrCl ₃	\mathcal{C}_8	2.6080	2.7903	3.8939	3.7405	—
LiBaCl ₃	\mathcal{R}_9	2.8093	2.6979	2.5538	5.2346	—
NaBaCl ₃	\mathcal{R}_9	2.8083	2.6970	3.0507	4.7349	—
KBaCl ₃	\mathcal{R}_9	2.8049	2.6943	3.5834	4.1936	—
RbBaCl ₃	\mathcal{C}_8	2.7830	2.6702	3.7311	3.9809	—
CsBaCl ₃	\mathcal{C}_8	2.7827	2.6714	3.9380	3.7753	—

FIGURE 5.20 – capture du schémas topologiques, rayons ioniques et des angles topologiques. Les rayons $R(M)$ et $R_1(X)$ sont déterminés au moyen du point critique M-X (b1). Les rayons $R(A)$ et $R_2(X)$ sont déterminés à partir des points critiques A-X (b2). La $R_3(X)$ et le rayon Angle (X-X) déterminés par le point X-X critique (b3), si elle est présente. Les rayons sont exprimés en Bohr et L'angles α en degrés, ref [43].

De là, on peut dire que les noyaux se comportent comme des attracteurs dans les champs de gradient de la densité électronique. Puisque la structure et la stabilité topologique sont déterminés à la suite de l'équilibre entre les attracteurs du système, nous devons anticiper un degré important de similitude dans les propriétés topologiques des pérovskites AMX_3 . La riche variété des régimes topologiques trouvés par Luaña et al. est, à cet égard, une grande surprise intéressante. Son étude a montrée que le principe d'organisation derrière cette variété est le rapport entre rayons ioniques topologique le long des principales voies de liaisons ou, en d'autres termes, la concurrence entre bassins atomiques pour atteindre une sorte de taille préférée. Les rayons ioniques sur les chemins de liaison suivent des tendances systématiques en passant d'un cristal à l'autre, même si le rayon ionique d'un ion dans un cristal ne dépend fortement que de la direction envisagée.

Les bassins ioniques ont, essentiellement, une forme polyédrique, voire figure 5.18, même si les faces et les arêtes présentent de très grandes courbures dans certains cas. Le type et le nombre de CP est dans la cellule unitaire, est limité par les relations de Morse. Le type et le nombre de CP dans la surface d'un bassin ionique est limité par la relation d'Euler. La symétrie de groupe d'espace, pose des exigences strictes sur la forme des bassins ioniques. Il existe une connexion suggestive entre les propriétés topologiques de la densité électronique et la stabilité chimique des pérovskites. En particulier, le cristal tend à être plus stable, par rapport à la décomposition en MX_2 et AX , quand il y a des liaisons $X-X$ et des bassins d'attraction des ions sont libres de caractéristiques assez différentes, voire figures 5.18 et 5.19. Comme une dernière remarque, il utile de dire que, la théorie AIM peut être utilisée pour donner un fondement rigoureux aux concepts historiques de l'ionicité, l'indice de la coordination du polyèdre ou du volume d'un atome ou un ion dans un solide. Plusieurs correspondances intéressantes entre les atomes et les polyèdres peuvent être construites, dont certains ont étaient examinées et exploitées dans le travail de Luaña et al. [43]. Nous pensons qu'il y a place à l'état solide pour penser à de nouveaux outils et concepts issus de l'AIM, et qu'une utilisation judicieuse d'entre eux, donnera de nouvelles façons d'établir une corrélation entre le comportement chimique et la structure chimique dans les solides.

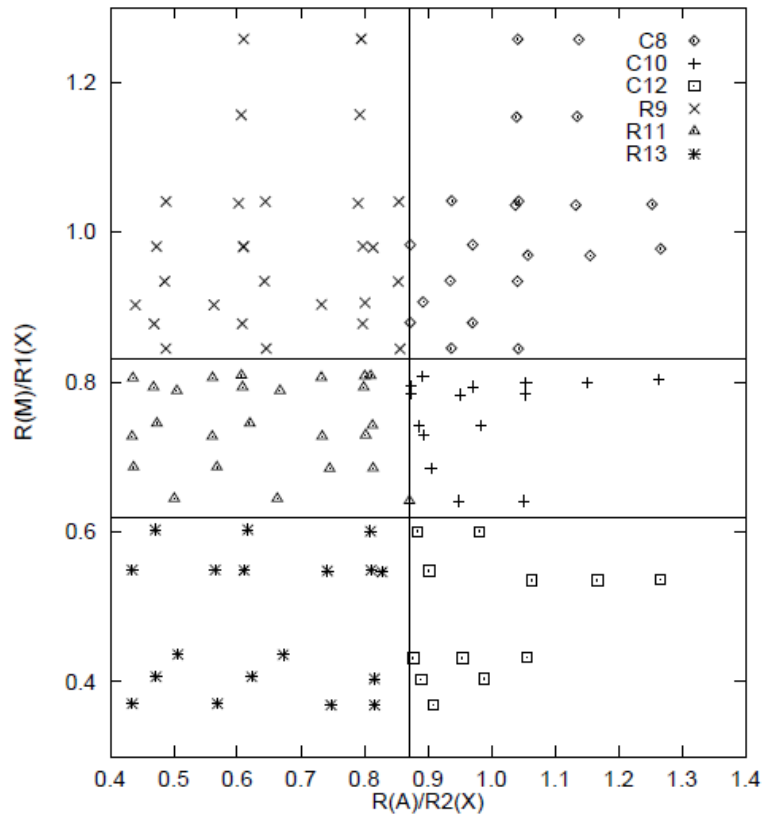


FIGURE 5.21 – Classification topologique des différents famille de pérovskites halogénures en fonction de la taille des relations ioniques, ref [43]

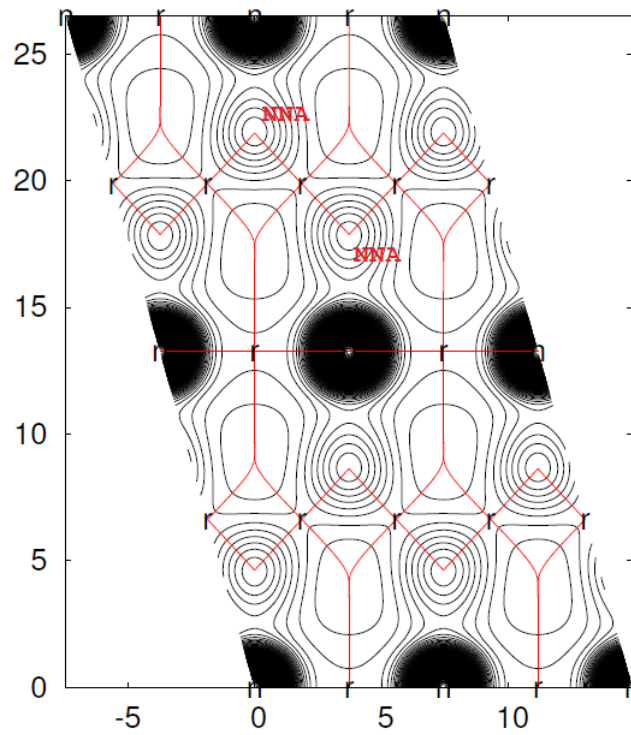


FIGURE 5.22 – Représentation des attracteurs non nucléaires sur une pérovskite métallique

5.4 Analyse des pérovskites métalliques par l'approche AIM

Dans nos travaux établis sur les pérovskites (voir par exemple [44, 45]), on s'est aperçu que le comportement de la topologie électronique montre un changement important ayant d'une pérovskite à l'autre et cela selon la nature du composé : ionique covalent ou notamment métallique, voire figure 5.22. En fait, en utilisant les théories exprimées dans l'approche **atomes dans les molécules** (AIM) de Bader [46], Gatti et al. [47] démontrèrent la présence d'attracteurs non nucléaires) (*nonnuclear attractors*, NNAs) du gradient de la densité de charge d'électrons dans le cas d'un amas ou cluster de métal. Ils ont également montré comment cette théorie peut être facilement étendue aux sous-espaces quantiques moléculaire qui ne renferment pas un noyau, la question qui se pose est : si la survenance d'un tel sous-espace pourraient même être une signature du comportement métallique. Dans une étude ultérieure, Cao et al. [48] trouve ces (NNAs) aussi dans le métal de sodium et émet l'hypothèse que ces attracteurs devraient former un réseau connecté dans le métal, qui pourrait jouer un certain rôle dans les propriétés de liaison et de condition dans les métaux alcalins. Pourtant, Cao et al. [48] conclurent que, éventuellement, que la caractéristique physique nécessaire à la conduction est seulement une région sur laquelle la densité de charge est relativement plate (étendue), avec une courbure au points critiques (CB) de la liaison positive, possédant des valeurs très faibles, assurant ainsi la présence d'une énergie cinétique faible par électron. Et en conséquence, la présence d'un NNA dans la densité de charge se crée lorsque cette petite courbure positive le long du trajet de liaison change de signe, mais ne pourrait pas être essentielle, voire figure 5.22. En effet quelques années plus tard Edgecombe et al. [49] montraient que des caractéristiques topologiques inhabituelles dans le cluster de sodium sont éliminés sous l'amélioration des bases de données de leur potentielle de corrélation, alors qu'ils sont toujours présents dans les pôles de lithium. L'occurrence de ces NNA dans le composé hexagonale du *Be* est aussi un problème très débattu. Expérimentalement, l'absence ou la présence des NNA, dépend fortement du modèle de l'utilisation de l'interpréteur de diffraction de Bragg pour lire les données. Une analyse récente effectuée par Martín Pendás et al. [50] sur des pérovskites métalliques, démontra que les NNA ne sont pas des objets d'exception, mais le résultat

des propriétés des densités promoléculaire. Ils sont "une intervention normale dans la liaison chimique des groupes homo nucléaires, et cela en analysant la gamme appropriée de distances internucléaires ". Dans l'ensemble, et jusqu'à présent, il n'y a ni arguments théoriques ni assez de données numériques soutenant que la présence des NNA (connectés ou non) dans les solides périodiques est la signature de l'espace direct de la liaison métallique et de la conductivité.

5.5 Propriétés locales des pérovskites BaTiO_3 , BaZrO_3 , BaHfO_3 et SrHfO_3 sous l'effet de la pression

Revenons maintenant à nos composés BaTiO_3 , BaZrO_3 , BaHfO_3 et SrHfO_3 . Afin d'enquêter sur la liaison et les propriétés topologiques de nos pérovskites, nous avons considéré une grille de densité de $(156 \times 156 \times 156)$. La densité d'électrons obtenue à partir des calculs wien2k était prise comme entrée pour le programme **critic**[51]. La théorie AIM fournie ainsi, pourra être le cadre idéal pour le calcul de nos propriétés locales. Le faite que les observables résultant soient additives (volumes, charge, moment dipolaire et énergie cinétique); on peut grâce à l'AIM, faire des calculs en moyenne des grandeurs thermodynamiques comme le bulk et la compressibilité.

Nous analysons ici la contribution de chacun des bassins atomiques des ions Sr, Ba, Hf, Zr, Ti et O, dans le module de la compressibilité totale B_0 . Cette analyse est basée sur le partage du volume cellulaire en volumes atomiques qui se compriment différemment à la demande de la pression hydrostatique. Mais avant cela, commençant par présenter nos outils d'investigation.

Considérons, par exemple, la compressibilité isotherme d'un cristal (l'inverse du bulk modulus $\kappa = \frac{1}{B}$), définie comme une fonction de la pression p et le volume V :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.4)$$

Le volume du cristal, V , à son tour, peut être décomposé en une somme de volumes

associés avec des bassins d'atomes engendrés de la condition du gradient zéro ($\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$), on a $V = \sum_i V_i$. Cette propriété est l'élément clé qui relie les propriétés thermodynamique des cristaux aux différentes quantités microscopiques. Substituant donc V dans l'eq (5.4) :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \sum_i V_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \quad (5.5)$$

et en introduisant $(-\frac{1}{V})$ dans la sommation et en multipliant et en divisant par V_i , l'expression ci-dessus devient :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{V_i}{V} \right) \left(-\frac{1}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \right) \quad (5.6)$$

Par analogie avec la définition de la compressibilité isotherme macroscopique du cristal, nous pouvons attribuer à chaque cristal, une compressibilité atomique ou microscopique de la forme :

$$\kappa_i = -\frac{1}{V_i} \sum_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \quad (5.7)$$

qui est une mesure de la variation de volume du i-ième atome avec la pression externe par unité de volume. En substituant cette définition dans l'eq (5.6) : une expression est obtenue pour la compressibilité du cristal en fonction de la compressibilité atomique,

$$\kappa = \sum_i \frac{V_i}{V} \kappa_i \quad (5.8)$$

Cette expression indique que la compressibilité d'un cristal peut se décomposer en contributions atomiques et cela en faisant une moyenne sur la compressibilité totale, voire tableau 5.8. Le poids de chacun des grandeurs microscopiques est donné par le volume relatif occupé par un atome du volume cellulaire. En peut avoir des procédures similaires

TABLE 5.8 – partition QTAIM de compressibilité et du bulk modulus dans les contributions de bassins atomiques, (f_{Ω}) représente le facteur d'occupation .

Ω	f_{Ω}	κ_{Ω} (TPa ⁻¹)	B_{Ω} (GPa)
BaHfO₃			
Ba	0.307	4.261	234.679
Hf	0.140	4.244	235.611
O	0.183	6.210	161.029
Total		5.333	187.484
SrHfO₃			
Sr	0.252	4.293	232.894
Hf	0.143	4.232	236.282
O	0.201	6.283	159.141
Total		5.488	182.215

pour décomposer les autres grandeurs thermodynamiques des cristaux.

Habituellement, le module du bulk est interprété en termes, d'une part, de module de compressibilité entre polyèdres cation-anion et, d'autre part, de la connectivité de ces polyèdres à travers les réseaux. Les unités élémentaires ici sont des polyèdres anioniques centrés dans la cellule unitaire, donc le module du bulk est supposé constant. La simple relation $\kappa = \sum_i f_i \kappa_i$, (f_i étant le facteur d'occupation) est la base de tous nos arguments : elle montre que les compressibilités locales peuvent être rigoureusement définies par la théorie AIM et que la compressibilité d'un système condensé est une somme pondérée par les volumes des contributions atomiques ou ioniques. Compte tenu de sa simplicité, l'analyse de l'équation (5.8) est simple : les deux facteurs, régissant celle si, fonctionnent généralement côte à côte en accord avec la pensée habituelle. Plus grand est l'atome ou l'ion plus il est moins compressible. Un autre effet intéressant vient du rapport des facteurs d'occupation (f_{Ω}), car si tout atome domine largement la formule unitaire d'un composé ; la compressibilité de l'ensemble du système sera dominée par sa propre contribution, et cela quelle que soit la compressibilité de ses voisins. Cet effet est grandement amélioré si l'espèce qui domine la formule de la cellule unitaire est aussi le plus compressible.

Ici, la structure pérovskite AMX₃ est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres MX₆ connectés par les sommets, tandis que le cation A est entouré de 12 atomes de type X, voire figure 5.23. Elle est souvent cubique, de groupe spatial Pm-3m

TABLE 5.9 – volumes topological (en a.u) des composés BaHfO₃ et SrHfO₃ vs pression

Pression (GPa)	$V_A (a.u)^3$	$V_{Hf} (a.u)^3$	$V_O (a.u)^3$	$V_{AHfO_3} (a.u)^3$
A=Ba				
P= 0	146.195	66.755	87.144	474.352
P= 10	140.507	64.211	82.412	451.963
P= 20	136.006	62.227	78.535	434.386
P= 30	128.062	58.794	72.178	420.017
decrease in %	12.400	11.930	17.170	11.450
A=Sr				
P= 0	114.819	65.450	91.901	455.975
P= 10	110.637	63.053	86.947	434.533
P= 20	107.277	61.170	83.064	417.642
P= 30	104.514	59.614	79.892	403.807
decrease in %	8.970	8.920	13.070	11.440

(groupe spatial n°221 dans les tables cristallographiques internationales). Pour un anion X la structure peut accueillir différente taille de cations A ou M. En fait, le module du bulk modulus B_0 peut être considéré comme la moyenne arithmétique des modules des octaèdres et tétraédriques du composé. Nous devons cependant garder à l'esprit, que les compressibilités des polyédriques sont un mélange de contributions locales anioniques et cationiques.

Le tableau 5.8 rassemble les valeurs des compressibilités et des bulk atomiques ainsi que le facteur d'occupation de quatre pérovskites BaTiO₃, BaZrO₃, BaHfO₃ et SrHfO₃. A première vue, nous pouvons observer que les ions d'oxydes sont beaucoup plus compressibles que les cations. Et lorsqu'ils sont pondérés par le facteur de stœchiométrie ou d'occupation f ; ils l'emportent sur le reste et de loin. Il est aussi à indiquer que la pression influe aussi sur la distribution de charge (voire tableau 5.10), dans certain cas; une métallisation se produise. Du tableau 5.9, on peut dire que tous les ions présentent un assez constant volume à une pression donnée. C'est un résultat très intéressant qui pointe vers la plausibilité d'un comportement de pression particulière pour chacune des espèces chimiques. Lors de la compression, les volumes ioniques diminuent, mais pas de manière uniforme. La taille des cations diminue d'environ 12% sur une gamme de pression allant de 0 à 30 GPa, tandis que les Oxydes (anions) sont beaucoup plus compressibles que les

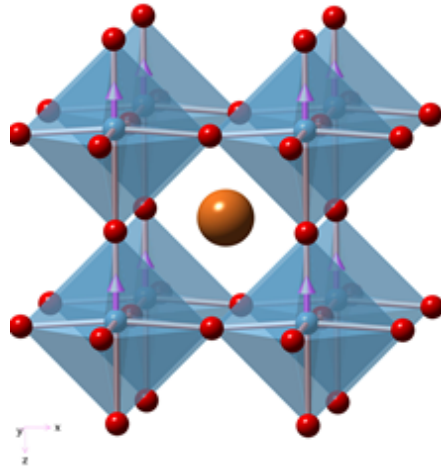


FIGURE 5.23 – Représentation des octaèdres MX_6 sur une structure pérovskite type AMX_3

cations. En outre, la charge ionique et le volume ionique se révèle largement corrélées, on peut dire que la dureté des composés sont préalablement plutôt liée à la compressibilité des atomes d'oxygène, qui par un facteur de $f = 3$ présentent, les plus volumineux des bassins atomiques (figure 5.24), voire tableau 5.9 et ref. [45].

TABLE 5.10 – Charge topologique des composés BaHfO₃ and SrHfO₃ en fonction de la pression

Pression (GPa)	$charge_A$	$charge_{Hf}$	$charge_O$
A=Ba			
P= 0	1.513	2.530	-1.347
P= 10	1.504	2.525	-1.342
P= 20	1.492	2.516	-1.336
P= 30	1.477	2.504	-1.327
A=Sr			
P= 0	1.581	2.532	-1.370
P= 10	1.569	2.525	-1.364
P= 20	1.560	2.515	-1.358
P= 30	1.551	2.509	-1.353

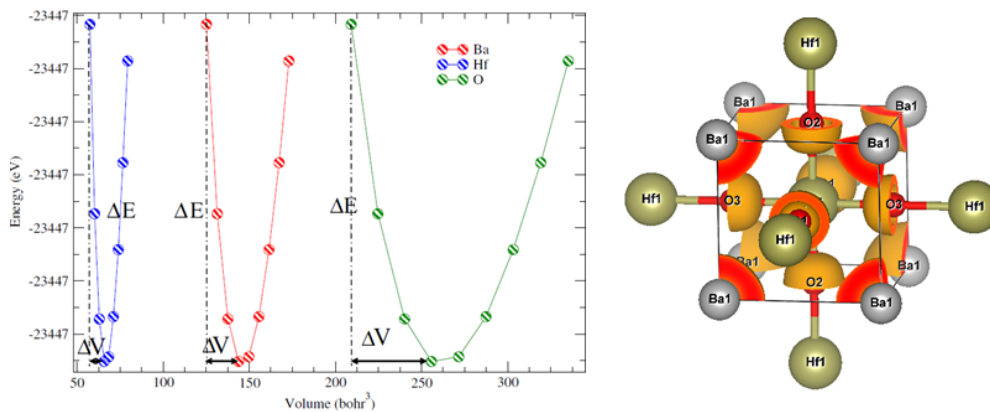


FIGURE 5.24 – à droite évolution de l'énergie totale en fonction des volumes de bassins Ba, Hf et O. et à gauche Répartition des électrons sur le BaHfO₃

Bibliographie

- [1] P. Becker, *Adv. Mater.* **10**, (1998) 979.
- [2] C. T. Chen, Y. C. Wu, R. K. J. Li, *Cryst. Growth* **99**, (1990) 790.
- [3] C. T. Chen, B. C. Wu, A. Jiang, G. You, *Sci. Sin. B* **28**, (1985) 235.
- [4] C. T. Chen, Y. C. Wu, A. Jiang, B. C. Wu, G. You, R. K. Li, S. J. Lin, *J. Opt. Soc. Am., B* **6**, (1989) 616.
- [5] Y. C. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C.T. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **62**, (1993) 2614.
- [6] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, *Appl.Phys. Lett.* **67**, (1995) 1818.
- [7] H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohaty, *Solid State Commun.* **109**, (1999) 249.
- [8] Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, M. H. Lee, *J. Appl. Phys.* **90**, (2001)5585.
- [9] D. F. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, *Phys. Status Solidi* **176**, (1999) 1.
- [10] J. Barbier and L. M. D. Cranswick, *J. Solid State Chem.* **179**, (2006) 3958–3964
- [11] P. M. Rafailov, A. V. Egorysheva, T. I. Milenov, V. D. Volodin, G. V. Avdeev, R. Titorenkova, V. M. Skorikov, R. Petrova, and M. M. Gospodinov, *Appl. Phys. B* **101**, (2010) 185–192
- [12] J. Barbier, N. Penin, and L. M. Cranswick, *Chem. Mater.* **17**, (2005) 3130

- [13] M. Li, X. A. Chen, X. A. Chang, H. G. Zang, W. Q. Xiao, *J. Syn. Cryst.* **36**, (2007) 1005.
- [14] L. Feng, H. Xueling, P. Shilie and W. Xian *Chem. Mater.* **21**, (2009) 2846–2850
- [15] A. H. Reshak, X. Chen, I. V. Kityk, and S. Auluck, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, (2007) 33–39
- [16] A. H. Reshak, X. Chen, I. V. Kityk, S. Auluck, K. Iliopoulos, S. Couris, and R. Khenata, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12**, (2008) 26–31
- [17] A. H. Reshak, S. Auluck, and I. V. Kityk, *Appl. Phys. A* **91**, (2008) 451–457
- [18] A. Majchrowski, J. Ebothe, J. Sanetra, K. Ozga, I. V. Kityk, A. H. Reshak, and T. Łukasiewicz, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **21**, (2010) 726–729
- [19] F. Li and S. Pan, *J. Cryst. Growth* **318**, (2011) 629–631
- [20] F. Li, S. Pan, X. Hou, and Z. Zhou, *J. Cryst. Growth* **312**, (2010) 2383–2385
- [21] Q. Zhang, J. Wang, H. Ni, and L. Wang, *Rare Metals* **31**, (2012) 35–38
- [22] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, and V. Lua na, *Physica B* **405**, (2010) 3658–3664 .
- [23] T. Ouahrani, I. Merad-Boudia, H. Baltache, R. Khenata, and Z. Bentalha, *Phys. Scr.* **84**, (2011) 025704
- [24] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [25] A. Otero-de-la-Roza and V. Lua na, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, (2010) 3761–3779 .
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K : An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).

- [27] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865
- [28] H. Hanspeter, *Chem Phys Lett* **62**, (1979) 95.
- [29] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, (2004) 57.
- [30] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, (1947) 244 ; J.R. Macdonald and D.R. Powell, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **A75**, (1971) 441.
- [31] A. H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck, K. Iliopoulos, S. Couris , R. Khenata
Current Opinion in Solid State and Materials Science 12 (2008) 26–31
- [32] A.H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**,
(2007) 33–9.
- [33] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz *Phys Rev B* **50**, (1994)7279.
- [34] J.B. Chang, P.X. Yan, Q.J. Yang *Cryst Growth* **286**, (2006)184.
- [35] B.V.R. Chowdari, Z. Rong *Solid State Ionics* **86–88**, (1996) 527.
- [36] K. Nouneh, A. H. Reshak, S. Auluck, I.V. Kityk, R Viennois, S Benet *J Alloys Compd*
437, (2007) 39–46.
- [37] F. Li, X. L. Hou, S. L. Pan, and X. A. Wang, *Chem. Mater.* **21**, (2009) 2846
- [38] B. V. Egorova, A. V. Olenev, P. S. Berdonosov, A. N. Kuznetsov, S. Yu.Stefanovich,
V. A. Dolgikh, T. Mahenthirarajah, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **181**, (2008)
1891–1898
- [39] R. F. W. Bader, T. S. lee, D. Cremer, and E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, (1983)
5061
- [40] V. Luana, A. Costales, P. Mori-Sanchez, and A. M. Pendas, *Phys. Rev. B* **55**, (1997),
4285–4297 *J. Phys. Chem. B* **107**,(2003) 4912–4921 .
- [41] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Comm.* **180** (2009) 800.

- [42] **I. Merad-Boudia**, A.H. Reshak, T. Ouahrani, Z. Bentalha, *J. Appl. Phys.* **113**, (2013) 083505 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4792733>
- [43] V. Luaña, A Costales and Martin Pendas *A Phys. Rev. B* **55**, (1997) 4285
- [44] B. Lasri, **I. Merad Boudia**, and T. Ouahrani, *EPJ Web of Conferences* **44** (2013) 03002
- [45] T. Ouahrani, **I. Merad-Boudia**, H Baltache, R Khenata, and Z Bentalha, *Phys. Scr.* **84** (2011) 025704.
- [46] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory* ; Oxford University Press : Oxford, 1990.
- [47] C. Gatti, P. Fantucci, G. Pacchioni, **Theor. Chim. Acta** (Berlin) **72**, (1987) 433.
- [48] W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall, R. F. W. Bader, **Chem. Phys. Lett.** **141**, (1987) 380.
- [49] K. Edgecombe, R. Esquivel, V. H. Smith, F. J Muller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 2595
- [50] A. Martín Pendás ; Blanco, M. A. ; Mori S´nchez, V.Luana, L. *Phys. Rev. Lett.* **83**, (1999) 1930
- [51] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Comm.* **180**, (2009) 800.

Chapitre 6

Conclusion générale

LA description théorique de la densité électronique est depuis quelques décennies un véritable défi pour la communauté des chimistes et physiciens. En effet, le développement des méthodes *ab-initio* combiné à la puissance informatique a permis un essor appréciable des résultats théoriques sur de nombreux systèmes d'intérêt chimique qui n'ont pu, jadis, être modélisés. Sur le plan strictement théorique et afin de mieux cerner les contours de notre travail, nous avons présenté de façon assez brève la théorie des atomes dans les molécules, un algorithme décrivant la subdivision de la densité électronique dans un solide cristallin et un guide détaillé du comment utilisé et représenter les grandeurs physiques locales étudiées.

Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type *ab initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une mé-

thode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes. Du point de vue pratique et dans le souci d'enrichir notre quête vers la compréhension des rappels détaillés de la théorie des atomes dans une molécule ont été présentées. Fournie par un algorithme de base, une étude systématique sur des composés différents a montré la puissance de cette méthode.

Dans un deuxième lieu, nous avons suivi les lignes directrices suggérées par une étude complète, pour montrer comment l'application de la théorie de l'AIM aux composés d'oxyde borate, $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est capable d'illuminer le concept traditionnel de l'analyse de liaison chimique. Nous avons concentré nos efforts sur la description de la forme asymétrique des bassins atomiques de ses composés, principalement, l'anisotropie des points critiques des liaisons des groupes de polyèdre B_2O_5 et BiO_6 . Plus important, et également plus frappant encore, après avoir fourni une partition des densités de charges atomiques de nos bassins, chaque atome non équivalent formant ces composés semble avoir sa propre morphologie cristalline. Les bassins atomiques de nos cristaux contiennent une charge nette substantielle. L'analyse de la densité électronique a fourni une caractérisation du couplage d'électrons dans les liaisons ioniques. Nous avons exploité cette information supplémentaire pour prévoir la classification exacte du caractère de la liaison chimique. La distribution anisotrope du transfert de charge confirme la présence de liaison covalente finie entre des atomes de O et Bi. Au moyen des résultats de l'AIM, nous avons calculé les moments multipolaires en relation avec les propriétés optiques. Les grandes valeurs particulières des moments multipolaires indiquent une délocalisation substantielle dans des directions anisotropes. Cet aspect montre bien que les électrons se mouvant d'une façon très grande. Les moments dipolaires sont ainsi formés à partir des densités électroniques distordues. En outre, nous avons tenté d'explorer la structure cristalline et des enquêtes électroniques FP-LAPW pour prédire pour la première fois les propriétés optiques linéaires et non linéaires des composés $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Comme il a déjà été mis en évidence par le formalisme AIM, la grande anisotropie des densités électroniques montre que le cristal $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ a une biréfringence meilleure que le $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, ce qui le rend très favorable pour l'application dans le domaine de l'optique non linéaire. La présence des unités de dipôles forts et polarisables des polyèdres B_2O_5 asymétriques dans

les structures $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peut donner lieu à une génération de seconde harmonique (SHG).

Une étude physiquement cohérente de l'effet de la pression externe requiert une méthode adéquate. Pour cela, nous avons choisi en conséquence d'utiliser le formalisme de Bader. 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 Martín Pendás dans ses travaux, la méthode AIM de Bader montre des maxima aux positions les plus probables de la densité d'électron. 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 d'un solide. Notre analyse a montré que les densités de charges des pérovskites AMX_3 ainsi subdivisées, peuvent faire objet d'une nouvelle classification basée sur la topologie des bassins atomiques. Ces bassins sont aussi assujettis à des effets de grandeurs thermodynamiques (pression ou température) extérieurs que peut subir un cristal, ici c'est la pression. Celle-ci selon nos calculs, n'affecte que les ions de charges négatives.

Comme perspective, il serait intéressant de regarder les liaisons chimiques de manière approfondie. Pour cette raison, nous prévoyons d'utiliser la fonction de localisation ELF, pour étudier la localisation des charges le long des liaisons existantes dans un composé cristallin. Selon les travaux de Ouahrani et *al.*, les liaisons additives sont celles qui ont le plus d'influence sur les phénomènes d'optiques non linéaires. En effet, au jour d'aujourd'hui, l'origine de ce phénomène, à savoir, est-il relié aux électrons de la covalente ou de la liaison dative, est toujours d'actualité. Dans ce contexte, et pour répondre à ces questions, notre groupe de recherche GMNISE¹ a déjà apporté un début de réponse en étudiant ce mécanisme sur des composés quaternaire défectifs voire ref. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.270>. On se propose d'aborder sur les composés étudiés dans cette thèse.

1. Groupe des méthodes numériques interprétatives de la structure électronique des matériaux, laboratoire de physique théorique LPT- Tlemcen

Résumé

L'observation que certaines propriétés attribuées à des atomes et des groupes fonctionnels sont transférables d'une molécule à une autre a joué un rôle clé dans le développement de notre compréhension de ses propriétés microscopiques des solides cristallins. L'enjeu de ce travail est de familiariser le lecteur à l'utilisation des outils puissants comme le principe de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM). Dans ce contexte, deux applications ont été présentées pour illustrer la fiabilité de cette théorie. Dans la première application, on s'est focalisé à montrer la relation qui existe entre la forme et la topologie atomique de la densité de charge et la compréhension des propriétés optiques et dipolaires de deux composés assez complexes, le $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et le $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Dans la deuxième application, une étude de l'effet de la pression a été menée sur un ensemble de composés pérovskites. Le fait que la QTAIM permet de faire une décomposition des unités cellulaires en domaines qualitatifs dites bassins atomiques, on a pu discuter la nature de la liaison chimique dans ces systèmes par des représentations graphiques de la densité d'électrons le long de leurs laplaciens des surfaces des bassins d'attraction. Les bassins atomiques étant purement ioniques, nous avons pu identifier que la pression ne touche que les anions constituant ces composés.

Mots-clés : densité électronique, points critiques, propriétés locales, ab initio.

Abstract

The observation that some properties attributed to atoms and functional groups are transferred from one molecule to another plays a key role in developing our understanding of the microscopic properties of crystalline solids. The aim of this work is to familiarize the reader with the use of powerful tools such as the principle of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). In this context, two applications have been presented to illustrate the reliability of this theory. First of all, we have focused to see the relationship between the atomic topology the charge density and the understanding of optical and dipolar properties of two fairly complex compounds, $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Secondly, a study of the effect of pressure was carried on a set of perovskite compounds. The QTAIM that made it possible to make a decomposition of units cell in the qualitative areas called atomic basins, we could discuss the nature of the chemical bond in these systems by a graphic representation of the electron density along their Laplacian surfaces of basins of attraction. The atomic basins being purely ionic, we identified that pressure affected only the anions continuing these compounds.

Keywords : electron density, critical points, local properties, ab initio.

المخلص

ملاحظة بعض الخصائص المنسوبة إلى الذرات والمجموعات الوظيفية القابلة للتحويل من جزيء لآخر لعبت دوراً رئيسياً في تطوير فهمنا للخصائص المجهرية للمواد الصلبة البلورية. والهدف من هذا العمل هو تعريف القارئ على أدوات قوية مثل مبدأ نظرية الكم للذرات في الجزيئات (QTAIM). في هذا السياق قدمنا تطبيقين لتوضيح مصداقية هذه النظرية. أولاً ركزنا على رؤية العلاقة بين الشكل و طوبولوجيا كثافة الشحنة الذرية وفهم الخصائص البصرية وثنائية القطب لمركبين معقدين إلى حد ما هما $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ و $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. ثانياً دراسنا تأثير الضغط على مجموعة من المركبات Perovskite. بما ان QTAIM تسمح بتقسيم وحدات الخلايا الى مناطق نوعية تسمى أحواض الذرية، تمكننا من مناقشة طبيعة الرابطة الكيميائية في هذه النظم من خلال التمثيل البياني لكثافة الإلكترونات على طول لابلاس لأسطح أحواض الجذب. باعتبار الأحواض الذرية أيونية بحتة، استطعنا التعريف أن الضغط لا يمس الا الأنيونات (الايونات السالبة) المكونة لهذه المركبات.

الكلمات المفتاحية : الكثافة الإلكترونية, نقطة حرجة, الخصائص الموضعية, ab initio.

Density functional theory calculation of the optical properties and topological analysis of the electron density of MBi₂B₂O₇ (M=Ca,Zn) compounds

I. Merad Boudia, A. H. Reshak, T. Ouahrani, and Z. Bentalha

Citation: *J. Appl. Phys.* **113**, 083505 (2013); doi: 10.1063/1.4792733

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4792733>

View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v113/i8>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

Excitonic states in a (Ti₆O₁₂)₃ nanotube
J. Chem. Phys. **138**, 054312 (2013)

Optical properties of SrTiO₃ on silicon(100)
Appl. Phys. Lett. **102**, 041906 (2013)

Purple photochromism in Sr₂SnO₄:Eu³⁺ with layered perovskite-related structure
Appl. Phys. Lett. **102**, 031110 (2013)

Formation and optical absorption property of nanometer metallic colloids in Zn and Ag dually implanted silica: Synthesis of the modified Ag nanoparticles
J. Appl. Phys. **113**, 034304 (2013)

Effect of silver incorporation in phase formation and band gap tuning of tungsten oxide thin films
J. Appl. Phys. **112**, 114311 (2012)

Additional information on *J. Appl. Phys.*

Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>

Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jap.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT

AIPAdvances

Now Indexed in
Thomson Reuters
Databases

Explore AIP's open access journal:

- Rapid publication
- Article-level metrics
- Post-publication rating and commenting

Density functional theory calculation of the optical properties and topological analysis of the electron density of $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}$) compounds

I. Merad Boudia,¹ A. H. Reshak,^{2,3,a)} T. Ouahrani,^{1,4} and Z. Bentalha¹

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

²Institute of Complex Systems, FFPW, CENAKVA-University of South Bohemia in CB, Nove Hradky 37333, Czech Republic

³School of Material Engineering, Malaysia University of Perlis, P.O. Box 77, d/a Pejabat Pos Besar, 01007 Kangar, Perlis, Malaysia

⁴Ecole Préparatoire en Sciences et Techniques, B.P. 230, 13000 Tlemcen, Algeria

(Received 6 November 2012; accepted 5 February 2013; published online 25 February 2013)

The topology of the electron density for congruent melting oxyborate $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ is studied in light of the theory of atoms in molecules. All the electron density critical points in the unit cell are systematically calculated. What makes these compounds most interesting is a rich collection of B–O long-distance bond paths. We focus on the study of the asymmetric bonds and basins forming the anisotropic B_2O_5 groups in these compounds. B_2O_5 shows transferable contributions to the crystal, with long bond paths. We relate these observations to the strong behavior, which favors its application to the second harmonic generation field. Wherefore, the analyses of bonding and related optical properties as well as the multipole moments of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compounds are predicted for the first time. $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ exhibits some uniaxial dielectric anisotropy resulting in a strong birefringence. We also report calculations of the complex second-order optical susceptibility dispersion for the principal tensor components and evaluate their intra- and inter-band contributions. © 2013 American Institute of Physics.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4792733>]

I. INTRODUCTION

The development of new crystals having capabilities with good frequency modulators for powerful monochromatic light sources, emitting in the visible and ultraviolet (UV) parts of the spectrum evokes a growing interest in synthesizing crystals with non linear optical properties. Benchmark works have been done by Sasaki and Mori¹ to develop and synthesize nonlinear borate compounds such like $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) and $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB) for UV lasers and medical applications. In the same way, inorganic KTiOPO_4 ,² $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$,³ $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$,⁴ and LiB_3O_5 (Ref. 5) single crystals were synthesized and used for the frequency conversion application within the blue green waveband. However, these compounds still have low growth rates, and difficult to obtain large size crystals. In addition, they incur high costs, because it is necessary to grow them by the flux method. One alternative procedure proposed to overcome these disadvantages is to be a congruent melting compound in order to grow it by a melt method. To circumvent this problem, Barbier *et al.*⁶ reported a novel compound $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ or $\text{ZnBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ for non-linear optical (NLO) applications. While sizable single crystals of $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ were grown by Li *et al.*,^{7–9} they found that the latter is a congruent melting oxyborate, and can be formulated as $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$.⁸ This compound is in fact a new NLO material with many excellent characters such as large second

harmonic generation (SHG) effect, wide phase matching range, and resistance to deliquescence. A limited number of ternary Bi borates have been structurally characterized. More recently, Barbier *et al.*⁶ presented further investigations of the $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ systems in which one more non-centrosymmetric borate oxides $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ¹⁰ has been characterized via the *ab initio* determination of their crystal structures using powder neutron diffraction data. On the basis of its non-centrosymmetric crystal structure, $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ is expected to possess NLO properties. This was confirmed by measuring its efficiency for SHG (d_{eff}). The measurement of the SHG efficiency relative to a KH_2PO_4 (KDP) standard with the same grain size gave a value of $2d_{\text{eff}}(\text{KDP})$.¹⁰

Reshak *et al.*^{11,12} investigated the bismuth borate $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ single-crystals both experimentally and theoretically; the diffuse reflectance data measured with a Shimadzu UV-3101PC double-beam, double-monochromator spectrophotometer have been analyzed and the optical properties were measured. Moreover, the largest total real part $\text{Re}\chi_{ijk}^{(2)}(0)$ is shown from the nonlinear susceptibility $\chi_{333}^{(2)}(\omega)$. Due to the anionic group theory of NLO, the borate group contribution to the SHG effect can be predicted qualitatively. Barbier *et al.*⁶ found that the formation of B_2O_5 groups in the $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ structure is in good accord with the asymmetrical bonding requirement of the Bi^{3+} cations, showing that the latter could stabilize other $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ diborate melilites. Theoretical and experimental investigation calculations on BiB_3O_6 (Refs. 13–18) show the presence of a large concentration of the heavy and polarizable Bi^{3+} cations in this crystal. The major contributions to the SHG efficiency of

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: maaldiph@yahoo.com. Tel.: +420 77729583. Fax: +420-386 361255.

bismuth borates are the asymmetric BiO_n coordination polyhedra. The high frequency part of the vibrational spectra of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ material has been reminiscent of the normal modes of the isolated $[\text{BO}_2]^{3-}$ group that makes an expected role on the non-centrosymmetric symmetry.

Recent experimental studies have focused on the determination of nonlinear optical coefficients of $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (Refs. 20 and 21) by means of the Maker Fringes method, crystal growth, density, hardness, and thermal behavior.^{21,22} The same as the ones successfully used in earlier calculations.^{23,24} It is the subject of the present work to provide a more fundamental understanding based on the nature of the chemical bonding. To this end, we will extract the chemical information from the wave function itself of the $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compounds by means of the quantum-topological theory of atoms in molecules (QTAIMs).¹⁹ In order to achieve a coherent comparison with these experimental works, we will perform here an *ab initio* study by using full potential linearized augmented plane wave formalism. In the same time, we will give a first prediction of linear and non linear optical properties through this method.

The paper is organized as follows: In Sec. I, we present the method of calculation. In Sec. II, the results and comments on the symmetry of the entitled crystals are presented as well as discussion of optical properties. Summary of our work is given in Sec. IV.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

According to the work of Barbier and co-workers,⁶ the $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ compound is a non-centrosymmetric orthorhombic derivative of the melilite structure type, and could exist in three phases: tetragonal melilite (P-42₁m, Z=2), hypothetical orthorhombic derivative (Cmm2, subgroup of P-42₁m, Z=4), and orthorhombic $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (Pba2, subgroup of Cmm₂, Z=4). The structure consists of (001) ZnB_2O_7 ⁶ layers alternating with layers of Bi^{3+} cations. In the current work, we are interested in the third phase with symmetry (Pba2), Figure 1(a). It was established from the X-ray

data^{10,25} that $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystallizes in the orthorhombic Pnam or Pna21 space group, Figure 1(b). To investigate the bonding properties, an adequate tradeoff between accuracy and cost on calculation was achieved by considering density grid with a dense mesh to avoid problems with critical points localization. The electron densities calculated from the first-principle calculations have been taken as input to the critic program,²⁵ a code that searches for all the independent critical points. This method previously described in Refs. 23 and 26 is based on the recursive division of the irreducible wedge of the Wigner-Seitz polyhedron of the Bravais lattice and the minimization of $|\vec{\nabla}\rho|$ within the edges, surfaces, and interiors of the resulting tetrahedra. Starting from the general linearized augmented plane wave full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) formalism of the WIEN2K package,²⁷ the exchange and correlation effects (XC) are treated by the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) functional.²⁸ Care has been taken to achieve energy convergence of 1×10^{-5} eV or better in all calculations. Full optimization of the cell geometry has been done to get equilibrium lattice and atomic positions. The valence wave functions inside the spheres are expanded up to $l_{\text{max}} = 10$, while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 14$ (a.u.)⁻¹. Self-consistency is obtained using 300 **k**-points in the irreducible Brillouin zone (IBZ). On the other hand, the linear optical properties are calculated using 500 **k**-points.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. The asymmetry of the polyhedra

The borate group's contribution to the SHG effect can be predicted quantitatively as shown by Li *et al.*⁸ In B_2O_5 dimers, the BO_3 trigonal planar ionic groups are opposite to each other and stay at a certain angle, which is responsible for the large SHG effects. A great contribution to this effect is due to the polarizable Bi^{3+} cations lone-pair electrons in BiO_6 polyhedra. Thus, the atomic bonds of this compound are essential to know. We can calculate the path that exists

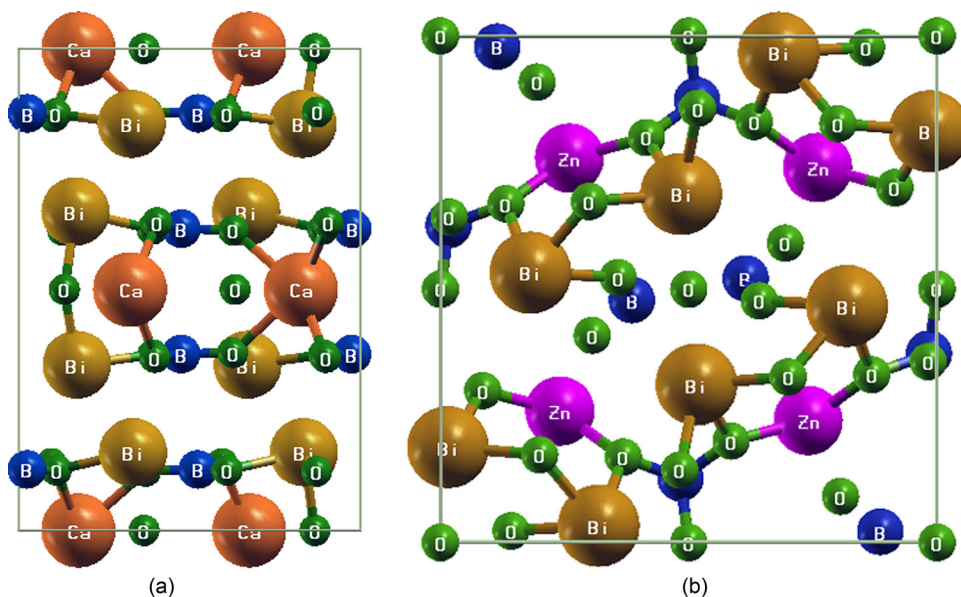


FIG. 1. The crystal structures of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (point group: mm2) left and $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (point group: mm2) right, projected along the [001] direction.

through gradient line connecting between two nuclei. This connection is called *bond path* critical point in the argot of the QTAIM theory.

From Ref. 6, as a result of the asymmetrical coordination in $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ around the Bi^{3+} cations, a formation of these B_2O_5 groups was clear. It is imposed by the presence of their stereoactive lone pairs: the two shortest Bi1–O4 and Bi2–O4 bonds prevent the O4 atom from approaching the B1 atom ($\text{B1}\cdots\text{O4}$) and preclude the formation of tetrahedral B_2O_7 groups around B1. Alternatively, the B_2O_5 groups could be seen as the product of an extreme displacive transformation in which the formation of two Bi–O4 bonds is favored over that of one Bi–O4 bond. The situation in $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ is particularly complicated by the fact that the primitive cell contains a total of eight B–O triangles (two $[\text{BO}_3]^{3-}$ groups per formula unit). These eight triangles occupy two four member sets of Wykoff positions. All triangles within such a set may be created by applying the transformation group (C_{2v}) to one of the triangles, while each set can be rearranged into the other one by a pure fractional translation, which sets the pattern for the double-layer structure. On the other hand, we have also analyzed the occurrence of Bi–O, B–O, Ca–O, and Zn–O bonds in the $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ structures. A set of 27 and 35 different kinds of bonds are found, respectively, in the $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystals, which have their angles close to the 180° value. We can assume from Table I, according to the existence of two distinct sets of the bonds Bi2–O6, Bi1–O1, and Bi1–O4, in $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, and to different groups of Bi1–O5, Bi2–O2, Bi2–O3, and Bi1–O4 bonds in the second compound, that the polyhedra is significantly asymmetric, leading to a reduced cancellation of the Bi–O bond polarizabilities and a larger non-centrosymmetric form. It is established that NLO susceptibility is very sensitive to the length of chemical bonds in the crystal.²⁹

B. Shape and properties of electronic charge

Another way of looking to the crystal bonding consists in partitioning the investigated compounds into a set of non-overlapping and space-filling regions (basins). As the integration is done numerically, it is relevant to indicate that the residual charge on the unit cell, due to the integration errors on more than a thousand electrons, is -8.59×10^{-2} electron, and the absolute error in the cell volume is 0.002 \AA^3 . The atomic basins of the investigated compounds contain a substantial net charge, similar to the nominal oxidation state from which we can easily predict the bonding character.

Following Figure 2, representing a selection of asymmetrical charge volumes, discussed in Sec. III B, one can see that the oxygen has variable number of faces. These differences in the charge volumes are listed in Table II. According to Bader's formulation,³⁰ every bond critical point (BCP) can be described by its position, electron density at this point, Hessian matrix eigenvalues λ_1 , λ_2 , λ_3 , and Laplacian $\nabla^2\rho(r)$. Negative values of the Laplacian ($\nabla^2\rho(r) < 0$) are characteristic of covalent bonding, while charge depletion in bond region associated with positive value of Laplacian ($\nabla^2\rho(r) > 0$) is characteristic of ionic bonding. Additionally, bond

TABLE I. Theoretical bond critical points and ionic radii (R_1 and R_2) are given in bohr, angles $R_1 - b - R_2$ ($^\circ$), bond densities $\rho_b(r)$, Laplacian $\nabla^2\rho \times 10^{-15}$ in e/bohr^3 , and ellipticities ϵ .

A1	A2	R_1	R_2	Angles	$\rho_b(r)$	ρ	$\nabla^2\rho$
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$							
Bi1	O1	3.2749	2.7997	177.6220	0.0123	0.1841	0.1982
O3	Bi1	2.7788	3.2713	177.5280	0.0126	0.5190	0.1631
O6	Bi2	2.6880	3.1719	175.6837	0.0155	0.1979	0.2583
O5	Bi2	2.6607	3.1171	179.0651	0.0168	0.0364	0.2005
O7	Bi2	2.4264	2.8275	178.9318	0.0264	0.1136	0.7004
Bi1	O2	2.7165	2.3800	177.5870	0.0319	0.1351	0.3449
Bi2	O4	2.6727	2.3610	176.7584	0.0341	0.1349	-0.1042
Bi2	O6	2.5864	2.2795	176.1111	0.0399	0.0668	0.1212
Bi1	O4	2.5395	2.1982	178.5418	0.0455	0.0449	-0.4103
Bi1	O1	2.4613	2.1764	178.1801	0.0529	0.0506	0.4135
Bi1	O6	2.3028	2.0393	176.3874	0.0716	0.2224	0.8118
Bi2	O1	2.2519	1.9870	177.4841	0.0818	0.2057	-0.2713
Bi1	O4	2.2094	1.9535	179.6044	0.0903	0.3088	0.0729
Bi2	O3	2.1544	1.8986	179.5705	0.0102	0.2759	0.1411
O8	Bi1	1.8860	2.1483	179.5568	0.1038	0.2761	-0.2792
Bi2	O8	2.1417	1.8763	179.5164	0.1060	0.1687	-0.3722
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$							
Bi1	O5	3.4546	2.9801	177.2560	0.0075	0.5813	-0.3161
O5	Bi2	2.9340	3.4262	174.9317	0.0087	0.2905	0.1952
O2	Bi2	2.8905	3.3315	177.0014	0.0092	0.2447	-0.0773
O6	Bi2	2.8716	3.4400	178.0906	0.0099	0.0618	-0.4219
Bi1	O2	3.3047	2.8504	177.0843	0.0102	0.1268	0.0739
Bi1	O3	3.3306	2.7798	177.9985	0.0112	0.1514	-0.1034
Bi2	O1	3.1350	2.7350	175.7810	0.0148	0.1390	0.2899
O4	Bi1	2.7214	3.1135	176.8605	0.0152	0.1101	-0.3774
O4	Bi2	2.5878	3.0333	178.6960	0.0185	0.1060	0.2359
Bi1	O1	2.8594	2.4929	179.2106	0.0250	0.0516	-0.9737
O3	Bi2	2.4653	2.7932	173.9134	0.0262	0.5949	0.1145
O6	Bi1	2.4452	2.7474	176.7943	0.0277	0.4005	-0.3086
Bi1	O4	2.6126	2.3450	178.2465	0.0383	0.1555	-0.9858
O1	Bi2	2.2250	2.4959	177.3657	0.0496	0.0580	0.6971
Bi2	O2	2.2811	2.0258	178.7599	0.0767	0.0377	-0.7259
O6	Bi1	1.9848	2.2317	179.3625	0.0831	0.0679	-0.7424
Bi2	O3	2.2019	1.9531	179.8143	0.0874	0.0522	-0.0163
Bi1	O5	2.2078	1.9620	178.7068	0.0885	0.0483	0.4737
O7	Bi1	1.8833	2.1443	178.3678	0.1001	0.0126	0.1410
Bi2	O7	2.0615	1.8059	178.1725	0.1206	0.0076	0.6971

ellipticity, defined by Luaña *et al.*³¹ formulation as $\epsilon = (1 - \lambda_2/\lambda_1)$, measures how much the bond is elongated in λ_1 direction, compared to λ_2 . Large value of ellipticity indicates that a bond has a significant π character. Almost Laplacian values of the $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ are positive, indicating charge depletion in the bonding region and very small electron density $\rho_b(r)$, which means that these bonds are very weak with closed shell like characteristic (partially ionic-partially covalent bonds with dominating ionic character). In the case of boron-oxide bonds, a higher value of electron density indicates that these bonds are stronger than the other ones. The ellipticity in the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound leads to great changes in the orientation of the charge distribution in the path bonds Bi–O. These variations in the values of the topologic properties with respect to our calculation account for the improvements of the NLO properties. The observed changes can be better

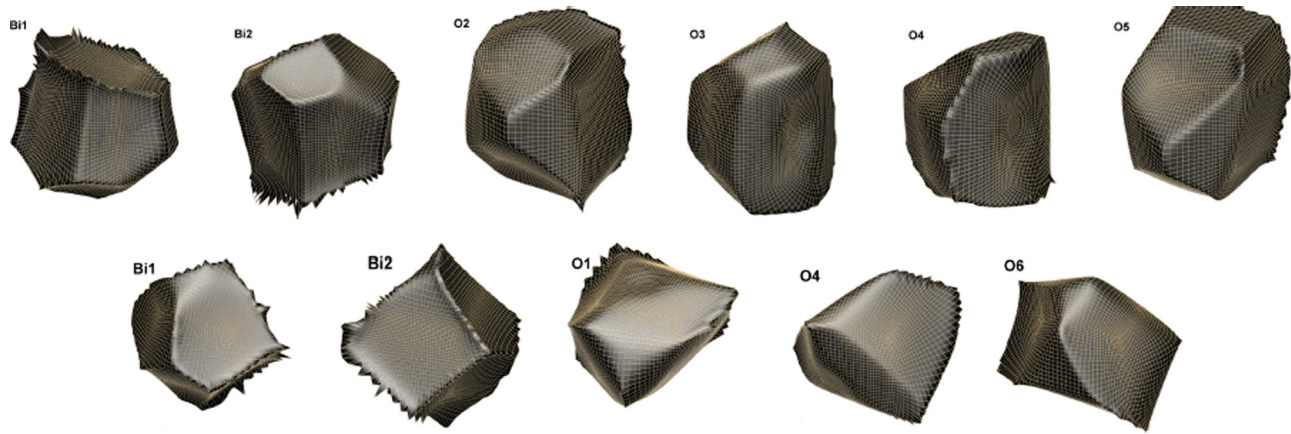


FIG. 2. Atomic basins for the ions in the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (top) and $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (bottom) compounds.

interpreted with the in-plane distribution displayed in Figure 3, where one similarity between the global features of the $\nabla^2\rho(r)$ distributions can be shown. However, small difference can be detected, mainly in the internal regions of the ring and in the position of the $(\text{BO}_3)_2\text{O}$ group.

The most striking feature of ionic basins is, perhaps, their anisotropy and irregular shape, as we can appreciate in Figure 2. Besides the specific characterization of the bonding properties of the compounds studied here, there are several interesting features emerging from the overall analysis of the results. The one of most importance is the asymmetry of the oxide basins. This asymmetric environment is often required for a host of technologically important materials properties, because it makes the formation of the B_2O_5 as well as of the tetrahedral B_2O_7 groups around B1 asymmetric and makes the compound very processing to the non-linear optical phenomena like the SHG. The origin of the SHG property is the charge transfer due to the strong push-pull effect along the oxygen bond direction through $\text{B}=\text{O}-\pi$ bond bridge. We can define an ionicity scale from the charges and compare, for instance, the topological charge, $Q(\Omega)$, to the nominal oxidation state of an atom, $\text{OS}(\Omega)$, and define the charge-transfer index of the atom in crystal as $CT(\Omega) = 1 - (\text{OS}(\Omega) - Q(\Omega))/\text{OS}(\Omega)$. Thus, the CT in group through the $\text{B}-\text{O}$

bond will generally favor a head-to-tail (non-centrosymmetric) arrangement of the entitled compounds, and thereby enhances the SHG response.

According to Figure 3, the tentative of refinement of anisotropic displacement parameters for the Bi atoms has shown a strong anisotropy with large displacement amplitudes perpendicular to the c -axis. The alternating BO_3 triangles and MO_6 trigonal prisms forming the six-membered rings within individual (001) layers yield a non-centrosymmetric arrangement. The bent geometries of the $\text{Bi}-\text{O}_7-\text{Bi}_2$ groups also contribute to the non-centrosymmetric character of the system. These shifts result in strongly asymmetric coordination environments for Bi1 and Bi2, with three short $\text{Bi}-\text{O}$ bonds in each case, which yield proper bond valence sums. Similarly, the geometry of the $\text{Bi}-\text{O}_7-\text{Bi}_2$ groups can be expected to yield only a small dipole moment for each bismuthate dimer and their opposite orientations in adjacent layers decrease their net contribution further.

The angular momentum decomposed DOS depicted in Figure 4 is exemplarily shown for $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound. There is not just one way to perform this atom and orbital decompositions; so the results should be interpreted

TABLE II. Volume, charge, and charge transfer CT of ionic basins of the $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compounds.

Atom	$V(\Omega)$ (bohr ³)	$Q(\Omega)$	CT	$V(\Omega)$ (bohr ³)	$Q(\Omega)$	CT
Zn/Ca	73.5449	1.2912	0.6456	79.9927	1.6168	0.8723
Bi1	127.0627	1.9273	0.6424	128.7825	1.8863	0.6288
Bi2	127.3714	1.8891	0.6297	129.4582	1.8770	0.6257
B1	10.1399	2.3032	0.7677	12.3370	2.2810	0.7603
B2	12.7873	2.2849	0.7677	12.7769	2.2937	0.7646
O1	91.6380	-1.3851	0.6926	98.7027	-1.4404	0.8135
O2	85.2138	-1.5305	0.7653	96.6510	-1.4435	0.8145
O3	88.5661	-1.3541	0.6771	91.8144	-1.4952	0.8318
O4	84.6585	-1.3580	0.6790	100.5202	-1.4949	0.8316
O5	99.2557	-1.4649	0.7325	95.6198	-1.4131	0.8044
O6	94.5401	-1.4483	0.7323	93.3341	-1.4412	0.8137
O7	89.1148	-1.5826	0.7913	99.8146	-1.2481	0.7494
O8	90.4996	-1.2031	0.6016

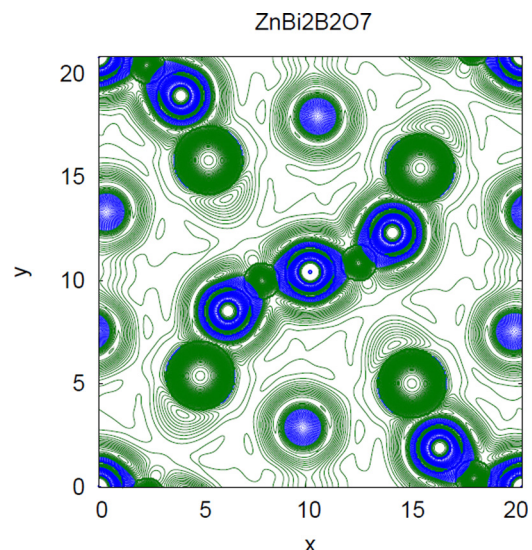
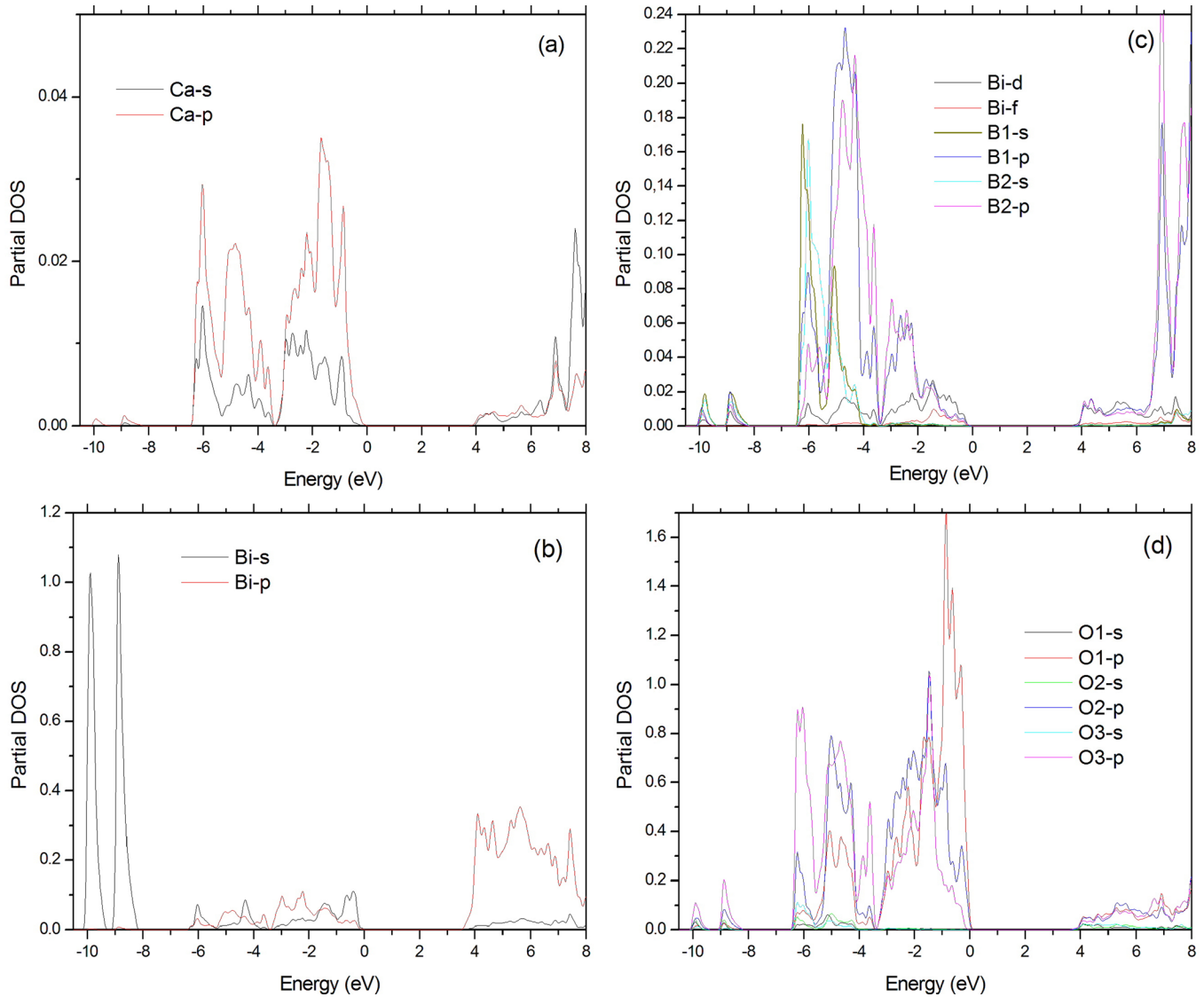


FIG. 3. Negative isosurface of Laplacian field of the $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ compound. The length scales are in bohr.

FIG. 4. Partial densities of states of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound.

qualitatively. Two groups of bands are located below the Fermi level. The lowest energies are mainly formed by s -like contributions of the Bi atom. The nearest group to Fermi level is basically due to a mixture of the p and s states for the rest of atoms. We notice in this region that there is strong sp hybridization between Bi, B, and oxide atoms. All the B–O and Bi–B bonds are prevalingly of ionic character, while Bi–O bonds are of covalent character, where some electrons from Bi- p , O- p , Ca- s , and B- p states are transferred into valence bands and contribute in the weak covalence interactions between B and O atoms and between Bi and B atoms.

C. Optical properties

For axial symmetric and linear molecules, the quadrupole tensor is diagonal in the molecular axes, with non-zero components $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = -1/2\alpha_{zz}$. The quadrupole strength defined as $\alpha = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$ completely determines the traceless quadrupole moment tensor.^{19,32–34} The sign of the multipole indicates whether there is an addition or subtraction from the field. Large values of particular components of polarizability

indicate substantial delocalization charges in the x , y , and z directions. The multipole moments of our compounds are gathered in Table III. The weak binding of the nuclei to the electrons and the large delocalization volume of our compounds tend to promote the polarizability magnitude.

Let us exploit these multipole moments and calculate the imaginary part of the dielectric function $\epsilon(\omega)$. This latter is due to direct interband transitions given by the Fermi golden rule,¹¹

$$e_{aa}(\omega) = \frac{4\pi^2}{\Omega\omega^2} \sum_{i \in VB} \sum_{j \in CB} \sum_k W_k |P_{jk}^a|^2 \delta(\epsilon_{kj} - \epsilon_{ki} - \omega), \quad (1)$$

where Ω is the unit cell volume and ω is the photon energy.

Also, VB and CB denote the valence and conduction bands, respectively. The dipole transition matrix elements $P_{ij} = \langle k_j | \hat{P}^a | k_i \rangle$ were obtained from the self-consistent band structure calculations.³⁵ Here, the $\langle k_j \rangle$ is the i th Bloch state wave function with crystal momentum k , and a denotes the Cartesian components. The real part of the dielectric function is obtained from $\epsilon''(\omega)$ by a Kramer-Kronig

TABLE III. Calculated multipole moments for the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ compounds.

	μ_x	μ_y	μ_z	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}
$\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$									
Zn	0.32242	2.25617	0.02256	0.26909	-0.52527	0.25618	-0.94125	-0.92009	0.34033
Bi1	-0.15854	-1.74688	-0.43718	-2.22661	1.25178	0.97484	-0.14935	-1.10804	0.81125
Bi2	0.20194	0.00593	-0.18349	-0.65929	0.35953	0.29976	0.18705	0.74504	-0.32723
B1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
B2	0.00038	-0.00117	0.00028	0.00498	-0.01086	0.00588	0.00576	-0.00137	0.00421
O1	0.46487	-0.50251	0.13782	1.34219	-0.94551	-0.39668	-1.68512	-1.00888	1.55049
O2	0.31073	-0.75273	0.16462	0.89832	-1.54129	0.64296	0.36239	0.07192	0.79403
O3	1.24651	-0.59511	-0.80554	-0.65843	1.52628	-0.86785	1.58488	2.61726	-3.33560
O4	-0.12202	0.65619	-0.33442	0.79754	-0.33001	-0.46753	-1.12474	1.74038	1.07074
O5	-0.63830	-0.43047	-0.58263	-0.23869	0.18292	0.05577	-0.02714	-1.39244	-0.84395
O6	-0.23747	0.39592	0.85184	1.59273	-0.11049	-1.48223	1.02763	0.38688	-0.58533
O7	0.90835	0.28640	-0.40131	-1.68313	0.48786	1.19527	0.17876	1.18213	1.05451
O8	-0.70257	0.95531	0.31547	-0.90361	-0.81546	1.71907	2.34882	1.21020	-0.15049
TOT	1.59629	0.52705	-1.25199	-1.46492	-0.47052	1.93544	1.76769	3.52299	0.38296
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$									
Ca	0.10874	0.13535	0.00299	0.10951	-0.09611	-0.01339	-0.11645	-0.00201	-0.00094
Bi1	0.51002	-1.23065	1.93955	0.08184	1.03667	-1.11851	-0.96164	-0.07259	0.91736
Bi2	0.51496	-1.16878	-1.94954	0.15944	1.01249	-1.17193	-1.12193	0.31082	-0.83538
B1	-1.44532	-1.39325	0.12734	-0.93774	-0.07819	1.01594	-1.23339	0.59740	0.01058
B2	-1.39018	-1.43325	-0.10587	-0.88654	0.24138	0.64516	-0.79760	-0.66265	0.00369
O1	0.18012	0.33180	0.20142	1.29109	-0.62867	-0.66242	0.92735	-0.77823	-0.52274
O2	-0.10097	-1.13842	-0.26929	2.62461	-3.78200	1.15739	0.49690	-0.31282	-0.35930
O3	-0.17827	-1.99098	-0.17215	-0.26085	-2.44082	2.70166	0.66161	-0.02583	-0.31685
O4	-0.20001	0.33222	-0.22086	1.40441	-0.50333	-0.90108	0.99880	0.89983	0.51544
O5	-0.05653	-1.18023	0.40221	2.61129	-3.19788	0.58659	0.78195	0.64510	1.13024
O6	-0.19159	-2.05736	0.31110	-0.10704	-2.55960	2.66664	0.03217	-0.51309	0.71696
O7	-0.09938	0.69405	-0.07513	1.08033	2.31366	-3.39399	-0.29295	-0.07116	-0.00818
TOT	-1.94839	-10.09950	0.19177	7.17036	-8.68241	1.51205	-0.62518	0.01477	1.25088

transformation.¹¹ The theoretical calculated values of dielectric constants at zero frequency of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ are $\epsilon'_{xx}(0) = 4.196$, $\epsilon'_{yy}(0) = 4.001$, and $\epsilon'_{zz}(0) = 3.691$. Despite, having used the simple form of exchange correlation (GGA) and (EV-GGA), our theoretical value of the gap is $E_g(\text{GGA}) = 2.96$ eV and $E_g(\text{EV-GGA}) = 3.50$ eV (see Figure 5), which seems to be close to that reported experimentally (3.44 eV) by Majhi *et al.*³⁶ In contrast to the study of the Zn crystal, this investigation represents a predictive study which is, to our knowledge, the first study carried out by *ab initio* calculation to have the linear and nonlinear optical properties of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound. The predicted values of static dielectric function of the $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ crystal are already reported in our earlier published work.¹¹

The calculated real and imaginary parts of the dielectric function of the investigated compounds for energy up to 14.0 eV are presented in Figures 6(a) and 6(b). Our analysis of the imaginary part of dielectric function ($\epsilon''(\omega)$) curve shows that the first optical critical point of the dielectric function occurs at 3.50 eV. This point is $\Gamma_v - \Gamma_c$, giving the threshold for the direct optical transitions between the *VB* and the *CB*. This is known as the fundamental absorption edge. Beyond this threshold energy (first critical point), the curve increases rapidly. It is necessary to emphasize that we do not include phonon contributions to the dielectric screening. The configurations of polarization in terms of ordinary and extraordinary waves depend on the optic sign of the

phase matching direction. The situation of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ is complicated due to the orthorhombic symmetry. The anisotropy³⁷ $\delta\epsilon = (\epsilon_0^{xx} - \epsilon_0^{zz})/\epsilon_0^{tot}$ is ~ 0.043 , indicating a strong anisotropy of the dielectric function. In Figure 7(a), we show the calculated ordinary and extraordinary components of the refractive indices of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystal. The refractive indices spectrum shows an anisotropic behavior between the *xx* and *zz* components. The values of refractive index at zero frequency $n^{zz}(0)$ and $n^{xx}(0)$ are about 1.92 and 2.05, respectively. According to the literature,³⁷ a non-centrosymmetric compound showing considerable anisotropy in the linear optical properties, which is useful for SHG and optical parametric oscillation (OPO), due to better fulfilling the phase matching conditions, is determined by birefringence.

Figure 7(b) shows the birefringence dispersion for this compound. It is clear that the birefringence is important only in the non-absorbing spectral range, which is below the energy gap. Note from Figure 7(a) that this compound is showing a considerable anisotropy between $n^{zz}(\omega)$ and $n^{xx}(\omega)$. As a consequence, it possesses a large birefringence $\Delta n(\omega)$. The birefringence can be calculated from the linear response functions from which the anisotropy of the index of refraction is determined. The birefringence is the difference between the extraordinary and ordinary refraction indices. We find that this crystal possesses a negative birefringence at zero energy equal to about -0.2 at $\lambda_f = 1064$ nm. In our previous work of the optical properties of $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$,¹¹ we have found a

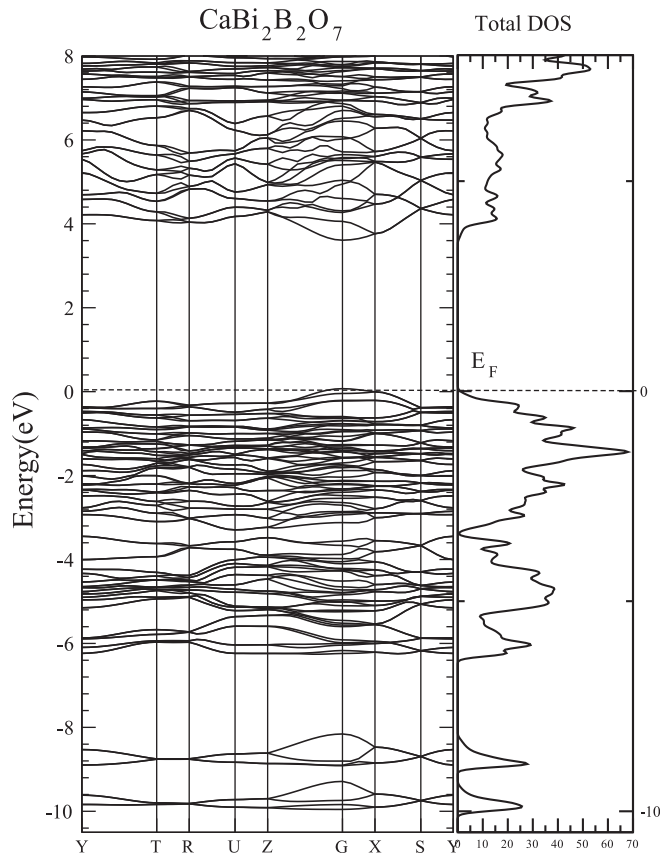


FIG. 5. Band structure plot under the EV-GGA approach of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound.

value of anisotropy $\delta\epsilon$ equal to 0.04, and the birefringence $\Delta n(0) = -0.03$. The current investigation shows, through Figure 7(b), that the Ca crystal has a net increase in the anisotropy and a greater birefringence equal to -0.13 .

The general expression of the nonlinear optical susceptibility depending on the frequencies of the $E(\omega)$,³⁵ which

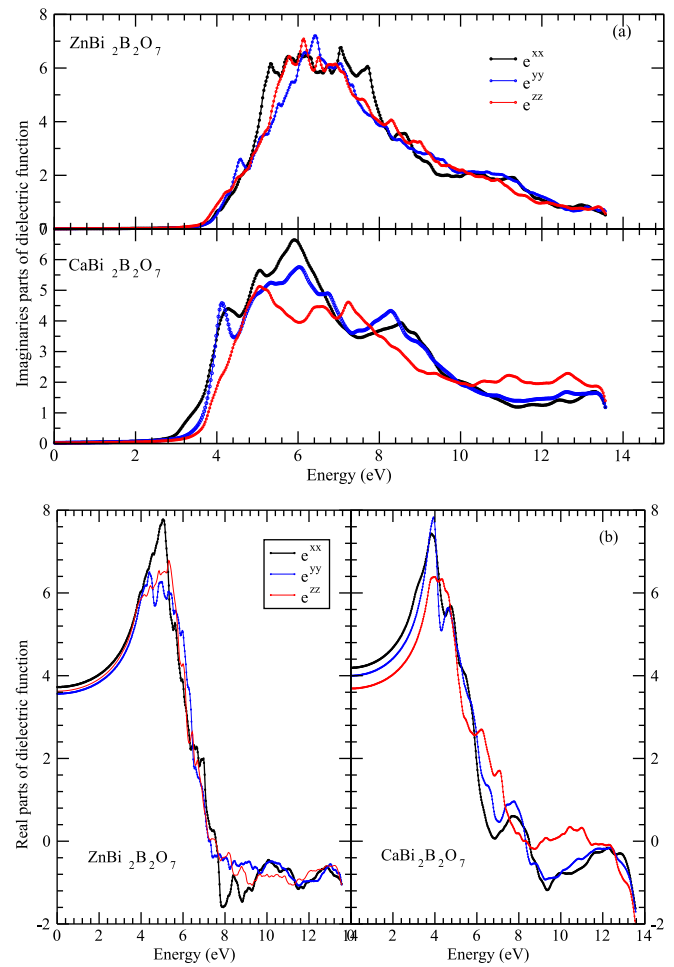


FIG. 6. Calculated (a) real and (b) imaginary parts of the electronic dielectric function $\epsilon(\omega)$ in the three polarizations for both compounds.

includes contributions of interband and intraband transitions to the second order susceptibility, is given by the following equations:

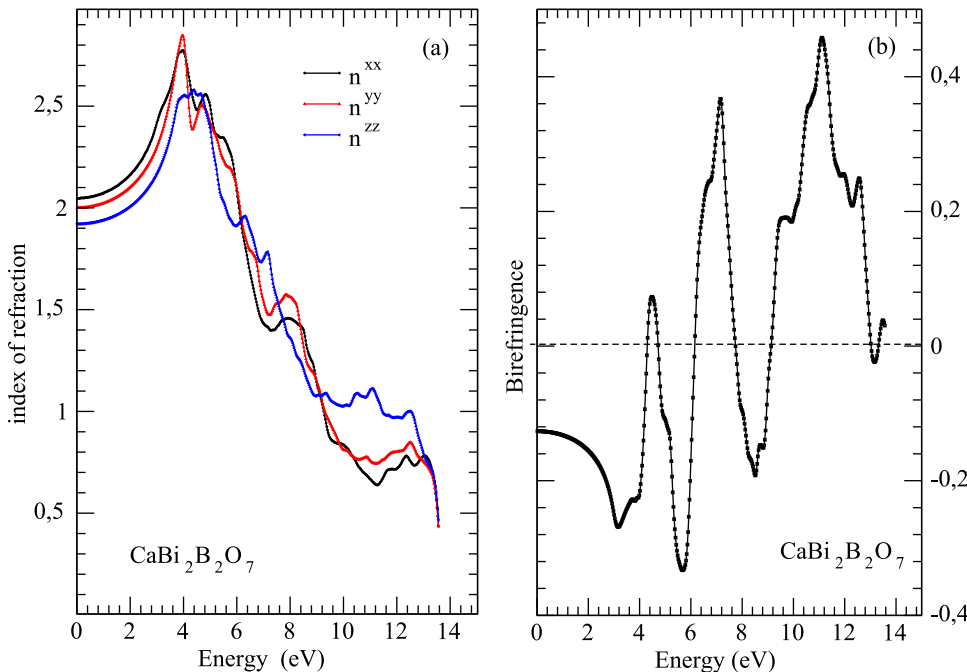


FIG. 7. Calculated (a) refractive index $n(\omega)$ and (b) birefringence of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound.

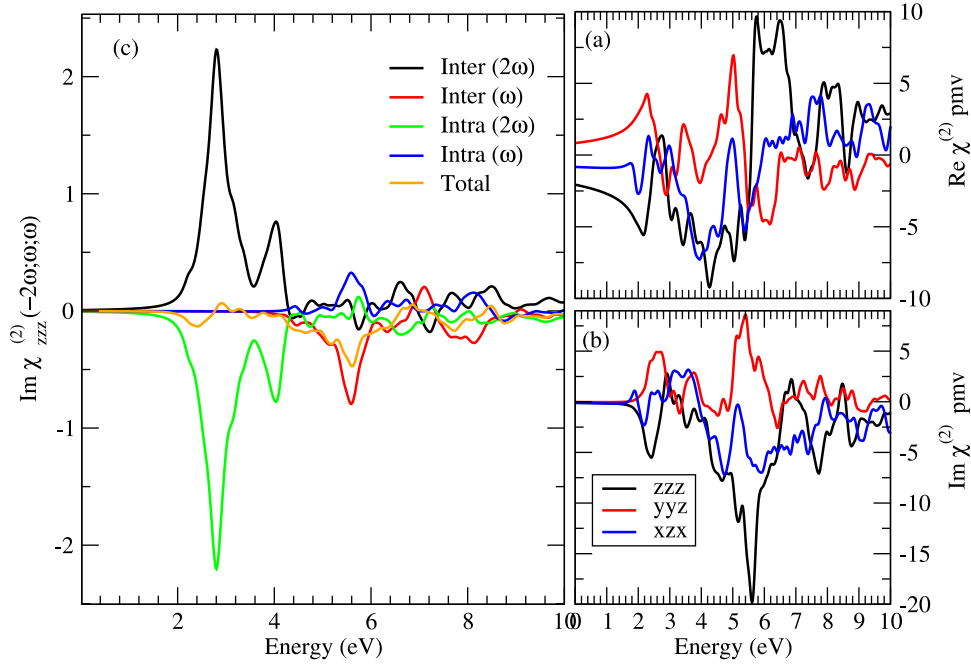


FIG. 8. Calculated total (a) real and (b) imaginary parts of $\chi_{ijk}^{(2)}$ (c) band inter/intra $(2\omega)/(\omega)$ contributions of $\chi_{zzz}^{(2)}$ of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound. (c) is multiplied by 10^{-7} esu units.

$$\chi_{inter}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{nml} \int \frac{dk}{4\pi^3} \frac{r_{nm}^i \{r_{ml}^j r_{nl}^k\}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})} \left\{ \frac{2f_{nm}}{(\omega_{mn} - 2\omega)} + \frac{f_{ml}}{(\omega_{ml} - \omega)} + \frac{f_{lm}}{(\omega_{ln} - \omega)} \right\}, \quad (2)$$

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

$$\chi_{mod}^{(ijk)}(-2\omega; \omega; \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} \int \frac{dk}{4\pi^3} \sum_{nm} \frac{f_{nm}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - \omega)} \times \{ \omega_{nl} r_{lm}^i \{r_{ml}^j r_{nl}^k\} - \omega_{lm} r_{nl}^i \{r_{ml}^j r_{nn}^k\} \} - i \sum_{nm} \frac{f_{nm} r_{nm}^i \{\Delta_{mn}^j r_{nm}^k\}}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn} - 2\omega)}. \quad (4)$$

Equations (2) and (3) describe contributions of inter and intra band—transitions to second order susceptibility. Equation (4) is the modulation of interband terms by intraband terms. The $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound belongs to the symmetry class $C_{2v}(mm2)$. The independent nonzero components of the SHG $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$ under Kleinman assumption are $\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)}$, $\chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$, and $\chi_{zzz}^{(2)}$. The imaginary and real parts of the second-order optical susceptibility $\chi^{(2)}$ due to direct inter-band transitions are obtained through the random

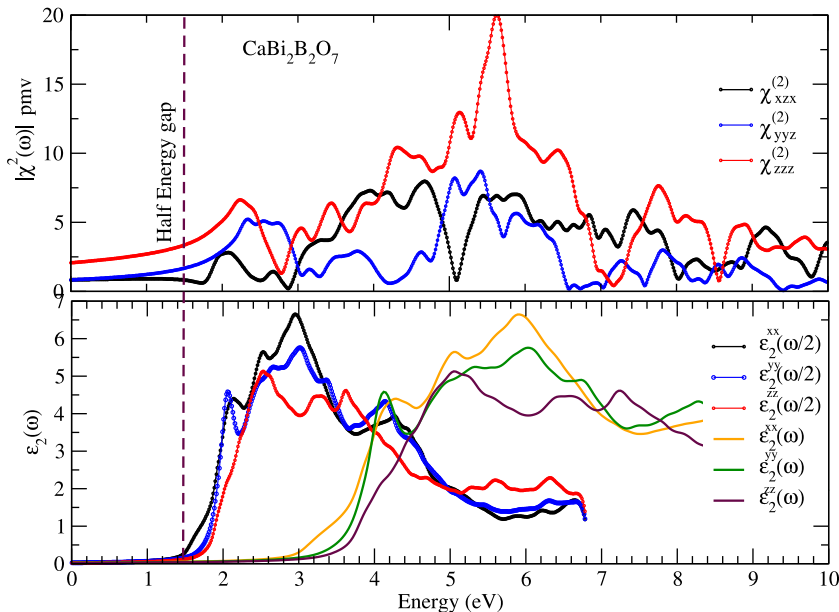


FIG. 9. Calculated $|\chi_{ijk}^{(2)}|$ upper panel $\varepsilon_2(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega/2)$ lower panel of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound.

phase approximation³⁸ from the final self-consistent electronic band structures by using the expressions already given elsewhere.^{2,35} We display the imaginary and real parts of three nonvanishing components of the second-order nonlinear optical susceptibility in Figures 8(a) and 8(b). One way to analyze the behavior of the $\chi_{xzx}^{(2)}$, $\chi_{yyz}^{(2)}$, and $\chi_{zzz}^{(2)}$ spectra is to compare the absolute value of the dominant component, $\chi_{zzz}^{(2)}$ in our case, with the absorptive part of the corresponding dielectric function $\varepsilon''(\omega)$ or $\varepsilon_2(\omega)$. From Figure 8, we can see that, in the photon energy region smaller than $E_g/2$ eV, the $\chi_{ijk}^{(2)}$ is purely dispersive, suggesting that the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystal has potential application in nonlinear optical devices. The real part of the $\chi_{ijk}^{(2)}$ remains nearly constant at low photon energies up to $E_g/2$ eV, then increases steadily in magnitude as the photon energy increases and finally peaks at the absorption edge $\sim E_g$. The spectra of this quantity can have pronounced features due to both single (ω) and double-frequency resonances (2ω). Comparing total and inter/intra contributions, we note that the total second harmonic generation has a small value resulting from the cancellation of the components intra/inter (2ω) that have comparable absolute values with different signs (see Figure 8(c)). The values of calculated typical SHG susceptibilities $|\chi_{xzx}^{(2)}|$, $|\chi_{yyz}^{(2)}|$, and $|\chi_{zzz}^{(2)}|$ at $\lambda_f = 1064$ nm are 0.91, 1.35, and 2.88 pm/V, respectively, shown in Figure 9. For the real parts, we have found for the same arrangement of the components the values of -0.891 , 1.346, and -2.876 pm/V.

IV. CONCLUSIONS

For the present materials, we have shown how the application of the AIM theory to congruent melting oxyborate, $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compounds is able to illuminate the traditional concept of bonding analysis. We have concentrated our efforts on the description of asymmetric form of the entitled compounds due, principally, to the anisotropy of the critical bonds of the B_2O_5 groups. More importantly, and also more strikingly, after having provided a partition of atomic charge densities as basins, each non equivalent atom forming these compounds seems to have its own crystal morphology. The atomic basins of our crystals contain a substantial net charge. The analysis of the electron density has provided a characterization of electron pairing in ionic bonds. We have further exploited this information to predict exact classification of the character bonding. The anisotropic distribution of charge transfer confirms the presence of finite covalent bonding between Bi and O atoms. By means of the AIM results, we have calculated the multipole moments related to the optical properties. Large values of particular components of multipole moments indicate substantial delocalization charges in anisotropic directions. Furthermore, we have attempted to explore the crystal structure and electronic FP-LAPW investigations to predict for the first time the linear and non linear optical properties of the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound. As it was already demonstrated by the AIM formalism, the large anisotropy of the latter shows that this crystal has a better birefringence than the $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, making it very favorable for the application in

the field of non-linear optics. The presence of strong dipoles and polarizable asymmetric B_2O_5 units in the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ structures can give rise to an intense SHG response if they are packed in-phase and do not generate centrosymmetric symmetry operations. The linear optical properties are calculated for the $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and found to be anisotropic. We find that the fundamental optical absorption edge is located at 3.50 eV in excellent agreement with the experimental data (3.44) eV. Our calculations show that the $\chi_{zzz}^{(2)}$ is the dominant SHG component, which gives the highest value at the $\lambda_f = 1064$ nm frequency.

ACKNOWLEDGMENTS

One of the authors (T.O.) would like to thank MALTA-Consolider Team and Departamento de Quimica Fisica y Analitica, Universidad de Oviedo (Spain), especially, Professor J. M. Recio. Also they would like to thank Dr. A. Otero-de-la-Roza (School of Natural Sciences, University of California, Merced, 5200 North Lake Road, Merced, USA).

For the author A. H. Reshak, this work was supported from the program RDI of the Czech Republic, the project CENAKVA (No. CZ.1.05/2.1.00/01.0024), the Grant No. 152/2010/Z of the Grant Agency of the University of South Bohemia and School of Material Engineering, Malaysia University of Perlis, P.O. Box 77, d/a Pejabat Pos Besar, 01007 Kangar, Perlis, Malaysia.

- ¹Y. Mori and T. Sasaki, *Bull. Mater. Sci.* **22**, 399–403 (1999).
- ²A. H. Reshak, I. V. Kityk, and S. Auluck, *J. Phys. Chem. B* **114**(50), 16705–16712 (2010).
- ³C. R. Raja, R. Gobinathan, and F. D. Gnanam, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, L257 (1993).
- ⁴V. T. Adamiv, J. Ebothe, M. Piasecki, Ya. V. Burak, I. M. Teslyuk, K. J. Plucinski, A. H. Reshak, and I. V. Kityk, *J. Opt. Mater.* **31**, 685 (2009).
- ⁵C. Le Hénaff, N. K. Hansen, J. Protas, and G. Marnier, *Acta Crystallogr. B* **53**, 870–879 (1997).
- ⁶J. Barbier, N. Penin, and L. M. Cranswick, *Chem. Mater.* **17**, 3130 (2005).
- ⁷F. Li, S. L. Pan, X. L. Hou, and J. Yao, *Cryst. Growth Des.* **9**, 4091 (2009).
- ⁸F. Li, X. L. Hou, S. L. Pan, and X. A. Wang, *Chem. Mater.* **21**, 2846 (2009).
- ⁹N. Li, P. Z. Fu, Y. C. Wu, and J. X. Zhang, *J. Cryst. Growth* **311**, 3476 (2009).
- ¹⁰J. Barbier and L. M. D. Cranswick, *J. Solid State Chem.* **179**, 3958–3964 (2006).
- ¹¹A. H. Reshak, X. Chen, I. V. Kityk, and S. Auluck, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, 33–39 (2007).
- ¹²A. H. Reshak, X. Chen, I. V. Kityk, S. Auluck, K. Iliopoulos, S. Couris, and R. Khenata, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12**, 26–31 (2008).
- ¹³A. H. Reshak, S. Auluck, and I. V. Kityk, *Appl. Phys. A* **91**, 451–457 (2008).
- ¹⁴A. H. Reshak, S. Auluck, A. Majchrowski, and I. V. Kityk, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **48**, 011601 (2009).
- ¹⁵A. Majchrowski, E. Gondek, K. Ozga, I. V. Kityk, A. H. Reshak, and T. Łukasiewicz, *J. Alloys Compd.* **485**, 29–32 (2009).
- ¹⁶A. Majchrowski, J. Ebothe, K. Ozga, I. V. Kityk, A. H. Reshak, T. Łukasiewicz, and M. G. Brik, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 015103 (2010).
- ¹⁷R. Węglowski, S. J. Klosowicz, A. Majchrowski, S. Tkaczyk, A. H. Reshak, J. Pisarek, and I. V. Kityk, *Mater. Lett.* **64**, 1176–1178 (2010).
- ¹⁸A. Majchrowski, J. Ebothe, J. Sanetra, K. Ozga, I. V. Kityk, A. H. Reshak, and T. Łukasiewicz, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21**, 726–729 (2010).
- ¹⁹R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- ²⁰F. Li and S. Pan, *J. Cryst. Growth* **318**, 629–631 (2011).

- ²¹F. Li, S. Pan, X. Hou, and Z. Zhou, *J. Cryst. Growth* **312**, 2383–2385 (2010).
- ²²Q. Zhang, J. Wang, H. Ni, and L. Wang, *Rare Metals* **31**, 35–38 (2012).
- ²³T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A. H. Reshak, R. Khenata, H. I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, and V. Luaña, *Physica B* **405**, 3658–3664 (2010).
- ²⁴T. Ouahrani, I. Merad-Boudia, H. Baltache, R. Khenata, and Z. Bentalha, *Phys. Scr.* **84**, 025704 (2011).
- ²⁵P. M. Rafailov, A. V. Egorysheva, T. I. Milenov, V. D. Volodin, G. V. Avdeev, R. Titorenkova, V. M. Skorikov, R. Petrova, and M. M. Gospodinov, *Appl. Phys. B* **101**, 185–192 (2010).
- ²⁶A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3761–3779 (2010).
- ²⁷P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- ²⁸J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ²⁹B. V. Egorova, A. V. Olenev, P. S. Berdonosov, A. N. Kuznetsov, S. Yu. Stefanovich, V. A. Dolgikh, T. Mahenthirarajah, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **181**, 1891–1898 (2008).
- ³⁰R. F. W. Bader, T. S. Lee, D. Cremer, and E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5061 (1983).
- ³¹V. Luaña, A. Costales, P. Mori-Sanchez, and A. M. Pendas, *Phys. Rev. B* **55**, 4285–4297 (1997); *J. Phys. Chem. B* **107**, 4912–4921 (2003).
- ³²M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09, Revision A.1* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009).
- ³³A. D. McLean and M. D. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **47**, 1927 (1967).
- ³⁴C. E. Whitehead, C. M. Breneman, N. Sukumar, and M. D. Ryan, *J. Comput. Chem.* **4**, 512–529 (2003).
- ³⁵A. H. Reshak, S. Auluck, and I. V. Kityk, *Phys. Rev. B* **75**, 245120 (2007); T. Ouahrani, H. A. Reshak, A. Otero-de-la-Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata, and B. Amrani, *Eur. Phys. J. B* **72**, 361–366 (2009).
- ³⁶K. Majhi and K. B. R. Varma, *J. Mater. Sci.* **44**, 385–391 (2009).
- ³⁷A. H. Reshak, T. Ouahrani, R. Khenata, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, and H. Baltache, *Comput. Phys. Commun.* **50**, 886–892 (2011).
- ³⁸S. Sharma, J. K. Dewhurst, and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* **67**, 165332 (2003).

Effect of pressure on the global and local properties of cubic perovskite crystals

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2011 Phys. Scr. 84 025704

(<http://iopscience.iop.org/1402-4896/84/2/025704>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 41.102.88.241

The article was downloaded on 13/08/2011 at 21:32

Please note that [terms and conditions apply](#).

Effect of pressure on the global and local properties of cubic perovskite crystals

Tarik Ouahrani¹, I Merad-Boudia¹, H Baltache², R Khenata^{2,3}
and Z Bentalha¹

¹Laboratoire de Physique Théorique, Département de Physique. École Préparatoire Sciences et Techniques, BP 230, 13000 Tlemcen, Algeria

²Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

³Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

E-mail: tarik_ouahrani@yahoo.fr

Received 1 November 2010

Accepted for publication 30 June 2011

Published 22 July 2011

Online at stacks.iop.org/PhysScr/84/025704

Abstract

The influence of pressure on the structural, elastic, thermal and bonding properties of four perovskite-type oxides AMO_3 is studied from the point of view of the quantum theory of atoms in molecules. *Ab initio* investigations are performed by means of the full-potential linear augmented plane-wave method as implemented in the WIEN2K code. The integrated basin charges resulting from the topological analysis of electronic density provide a partition of the bulk modulus and compressibility into atomic contributions. Special attention is paid to the nonlinear behaviour of the local bonding properties.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.15.-m, 62.20.de, 31.15.ae

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version.)

1. Introduction

The ideal structure of perovskite-type oxides (AMO_3) is essentially simple and can be described as a network of corner-linked octahedra, with M cations at the centre of the octahedra and A cations in the space (coordination 12) between the octahedra. Among the large family of perovskites, the so-called alkaline-earth hafnate ceramics AHfO_3 have been extensively studied mainly because of their interesting dielectric and structural properties. Owing to their low reactivity and good high-temperature stability, AHfO_3 crystals find application as refractory ceramics and barrier materials for the fabrication of crucibles and substrates for the melt processing of various substances (in particular, in the synthesis of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) [1–3]. Interest in this family of perovskites has been driven mainly by the search for new scintillators for the detection of high-energy radiation [4]. Rare-earth-doped hafnate perovskites have been reported to exhibit luminescence when subjected to ultraviolet light excitation. Recently, the possibility of using CaHfO_3 as a

gate dielectric in field-emission transistors has also been investigated [5]. BaHfO_3 and SrHfO_3 are well known as high-melting-temperature materials [6, 7]. Recently, it has been confirmed that SrHfO_3 has a very high melting temperature (3200 K) as well as a high thermal expansion coefficient ($1.13 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [8].

A more complete understanding of the physical properties of AMO_3 is a prerequisite to an eventual technological application of these compounds. The production of powders and hydrothermal synthesis have been the subject of significant experimental and theoretical studies. X-ray and electron diffraction studies of these compounds are reported in [9], in which it is also mentioned that CaHfO_3 can exhibit an orthorhombic structure with space group $Pnma$. X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements by Maksimov *et al* [10] have been performed to prepare a narrower particle size distribution of these compounds. The ground-state properties and electronic structure are reported in theoretical work [11]. Very recently, Cherrad *et al* [12] have used plane-wave pseudopotential (PP-PW) calculations to study the structural,

elastic, electronic and optical properties of the designed compounds. Although the perovskite compound SrHfO₃ has been known for a long time, theoretical studies on this compound are few. Recently, Stachiotti *et al* [13] investigated its ferroelectric instability by first-principles calculations. The structural, mechanical and thermodynamic properties of seven phases of SrHfO₃ were studied using the plane-wave ultrasoft pseudopotential technique, where elastic stability is found only in the cubic, tetragonal and orthorhombic phases [14]. The temperature dependence of hyperfine interaction in the cubic phase of both BaHfO₃ and SrHfO₃ has been experimentally studied by Lopez Garcia *et al* [15] and de la Presa *et al* [16]. Phonon and optical investigations have been carried out by Vali on SrHfO₃ and BaHfO₃ in [17–19], where he makes interesting remarks on the behaviour of structural and electronic properties, and the anisotropy of the static dielectric tensor of these crystals in their orthorhombic phases. The electronic band structure and optical properties of these materials have been discussed by Wang and co-workers [20] and Fabricius *et al* [21] using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method. Recently, Cui and co-workers [22] reported on the electronic properties, chemical bonding and optical properties of SrHfO₃ by employing the full-potential linearized augmented plane-wave plus local orbitals (APW+lo) method.

The first-principles calculation of physical properties and chemical bonding is a traditional route towards understanding the electronic, chemical and structural properties of materials. Both experimental and theoretical work are in good agreement concerning the transferability of atomic contributions to the compressibility and bulk modulus. From a fundamental point of view, the transferability would be *exact* if and only if the basin shape remains identical in different crystals. This exactness is, of course, impossible because atomic basins are the result of competition between all crystal components. In practice, however, the essential transferability of many basin properties has been demonstrated in families of molecules. More relevant for our purpose is the transferability of atomic compressibilities that has been proved on oxides and nitrides [23, 24].

We have shown in a previous work [25], using Bader's quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [26–29], how one can analyse the chemical bonding properties and topological partition of the compressibility of AgGaSe₂ in its chalcopyrite phase. In this paper, we perform an *ab initio* determination of the ground-state structural, elastic and thermal properties of BaHfO₃ and SrHfO₃ compounds using the FP-LAPW method. The study of the local properties of the bulk moduli will provide a quantitative measure of the ability of an atom or ion to deform inside a crystal. To the best of our knowledge, the dynamical local properties under high pressure have been rarely reported. Despite its significant importance in explaining the fundamental physical properties of perovskite-type oxides, the influence of pressure on these properties remains an open problem. An important question is to know to what extent the hydrostatic pressure effect on the global dynamical properties follows the same behaviour compared with the local ones.

The paper is organized as follows. In section 2, we present the method of calculation. In section 3, we provide

the results and discussion for structural and elastic properties and topological partition of the compressibility. A summary of our work is given in section 4.

2. Computational details

In this paper, first-principles calculations using the linearized augmented plane-wave method were carried using the WIEN2K package [30]. The exchange and correlation effects are treated by the local density approximation (LDA), developed by Ceperley and Alder and parameterized by Perdew and Zunger [31, 32]. One of the crucial steps for the estimation of the QTAIM partition of perovskite compressibility and bulk modulus is to perform an integration over the atomic basins. We have based our calculations on the following facts. In order to compute the total bulk modulus, we have firstly done the geometry optimization of the BaHfO₃ and SrHfO₃ compounds. For that, an adequate trade-off between accuracy and cost was achieved by considering a number of basis functions up to $R_{MT}K_{max} = 8$, where R_{MT} is the minimum radius of the muffin-tin spheres and K_{max} gives the magnitude of the largest \mathbf{K} vector in the plane-wave basis. The dependence of energy on the number of \mathbf{K} -points in the irreducible wedge of the Brillouin zone was checked, and the size of the mesh was set to $10 \times 10 \times 10$ points. Self-consistency is considered to be reached when the total energy difference between successive iterations is less than 10^{-5} Ryd per formula unit.

To investigate the bonding and topological properties, we have considered a density grid with $(156 \times 156 \times 156)$ to avoid problems with critical points localization. The electron density obtained from the WIEN2K calculations was taken as input to the CRITIC program [33], a code that automatically searches for all independent critical points. This method, previously described in [25, 34], is based on the recursive division of the irreducible wedge of the Wigner–Seitz polyhedron of the Bravais lattice and the minimization of $|\nabla \rho|$ within the edges, surfaces and interiors of the resulting tetrahedra. We analyse the contribution of each of the Ba, Sr, Hf, Zr, Ti and O atomic basins to the crystal bulk modulus with the CRITIC [33] code. The analysis is based on the partition of the cell volume into basin volumes, which compress differently upon the application of hydrostatic pressure [23–25]. The compressibility and bulk modulus of the bulk crystal are defined as

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right). \quad (1)$$

Taking into account the partition of the cell volume into atomic basin contributions,

$$\kappa = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \kappa_{\Omega} \quad \text{and} \quad \frac{1}{B} = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \frac{1}{B_{\Omega}}, \quad (2)$$

where $f_{\Omega} = V_{\Omega}/V$ is the fraction of the cell volume occupied by the Ω basin, and

$$\kappa_{\Omega} = \frac{1}{B_{\Omega}} = -\frac{1}{V_{\Omega}} \left(\frac{\partial V_{\Omega}}{\partial p} \right). \quad (3)$$

Table 1. Calculated lattice constant (a), global bulk modulus (B) and its pressure derivative (B'), elastic constants (C_{ij}) and elastic constants pressure dependence ($\partial C_{ij}/\partial P$).

	a (Å)	B (GPa)	B'	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$\partial C_{11}/\partial P$	$\partial C_{12}/\partial P$	$\partial C_{44}/\partial P$
BaHfO ₃	4.1271 ^a	181.3046 ^a	4.5260 ^a	381.73 ^a	82.23 ^a	74.25 ^a	8.62 ^a	2.33 ^a	1.59 ^a
	4.171 ^b , 4.17 ^c	–	–	–	–	–	–	–	–
	4.2858 ^f	145.50 ^f	5.08 ^f	313.18 ^f	63.49 ^f	70.33 ^f	–	–	–
	4.2499 ^g	186 ^g	5.02 ^g	422 ^g	80 ^g	73 ^g	9.92 ^g	1.69 ^g	0.15 ^g
	4.310 ^h	123.6 ^h	–	315.5 ^h	26.6 ^h	74.3 ^h	–	–	–
SrHfO ₃	4.0733 ^a	186.1533 ^a	4.4498 ^a	408.64 ^a	74.92 ^a	81.63 ^a	9.07 ^a	2.14 ^a	1.72 ^a
	4.1138 ^d , 4.069 ^e	–	–	–	–	–	–	–	–
	4.2133 ⁱ	187.1 ⁱ	–	435.8 ⁱ	62.7 ⁱ	59.9 ⁱ	–	–	–

^aThis work,Experimental: ^bMaekawa *et al* [42].^cLopez Garcia *et al* [43].^dKennedy *et al* [44].^eHoffman [45].Previous calculated results: ^fZhao *et al* [46].^gBouhemadou *et al* [11].^hYu *et al* [47].ⁱLiu *et al* [14].

The local compressibility of a basin is thus defined equivalently to the compressibility of the whole crystal. The bulk magnitude, by the above equations, results from averaging the local compressibilities in such a way that the contribution from a basin is proportional to the volume fraction occupied by the basin in the crystal.

3. Results and discussions

3.1. Global properties under pressure

The lattice parameter, total bulk modulus and its derivative are determined from the fitting of total energy versus molar volume curves using Murnaghan's equation of state [35]. Elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are calculated by applying two small tetragonal and orthorhombic strains to our cubic lattices and then plotting the linear variation of energy with respect to the square strain [36, 37]. The elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} are estimated from *ab initio* calculations for BaHfO₃ and SrHfO₃ monocrystals. However, the prepared materials are in general polycrystalline, and therefore it is important to evaluate the corresponding moduli for the polycrystalline phase. For this purpose, we have applied the Voigt–Reuss–Hill approximation [38]. In this approach, the actual effective modulus for polycrystals can be approximated by the arithmetic mean of the two well-known bounds for monocrystals according to Voigt [39] and Reuss [40]. The shear modulus G can be derived from the elastic constants, using the following standard relations:

$$B_{V,R,VRH} = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (4)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad (5)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})], \quad (6)$$

$$G_{VRH} = (G_V + G_R)/2. \quad (7)$$

Having calculated the global bulk modulus B and the shear modulus G , one can calculate the Debye temperature,

which is an important fundamental parameter closely related to many physical properties such as elastic constants, specific heat and melting temperature. At low temperatures the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperature the Debye temperature calculated from the elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. One of the standard methods to calculate the Debye temperature (Θ_D) is from elastic constants data, since Θ_D may be estimated from the average sound velocity v_m by the following equation [41]:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m, \quad (8)$$

where \hbar is Planck's constant, k_B is Boltzmann's constant and V_a is atomic volume. The average sound velocity in the polycrystalline material is given by Anderson [48]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (9)$$

where v_p and v_s are the compressional and shear wave velocities, respectively, in an isotropic material that can be obtained using the shear modulus G and the bulk modulus B from Navier's equation [49]:

$$v_p = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{and} \quad v_s = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

The obtained elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) are given in table 1. Up to now, no experimental data for the elastic moduli of BaHfO₃ and SrHfO₃ are available for comparison with our theoretical results. However, our results for the BaHfO₃ compound are in good agreement with recent theoretical values, particularly if we consider the significant differences observed and the calculations of Bouhemadou *et al* [11] and Zhao *et al* [46] using the PP–PW method. Once more, our calculated C_{ij} values for SrHfO₃ appear comparable with those predicted by Liu *et al* [14]. As general behaviour, the requirement of mechanical stability in

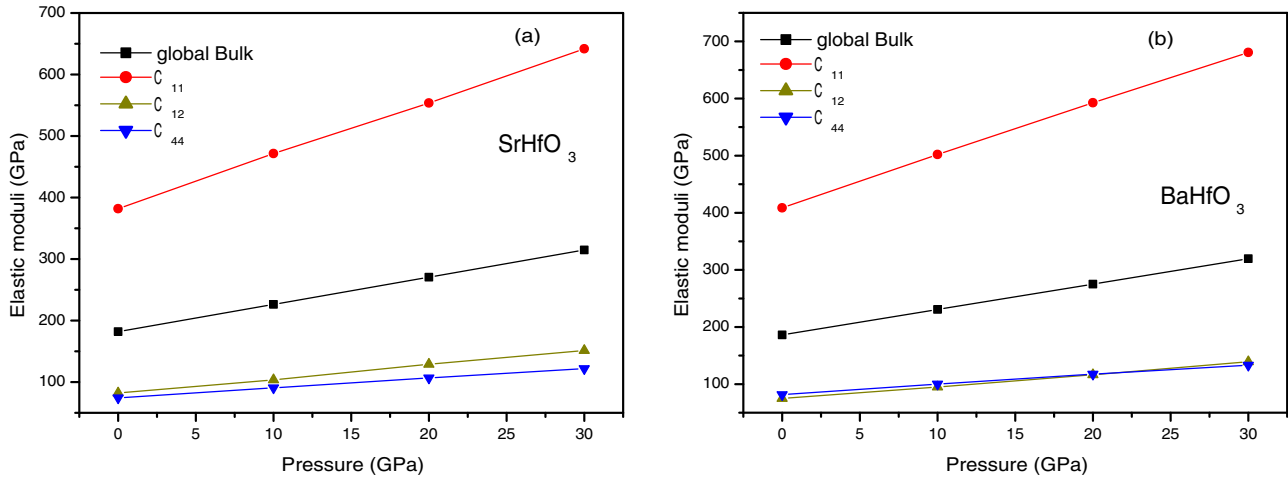


Figure 1. Pressure dependence of the elastic constants C_{ij} and the global bulk modulus B of (a) SrHfO_3 and (b) BaHfO_3 crystals.

these cubic structures leads to the following restrictions on the elastic constants: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$. These criteria are satisfied, indicating that this compound is stable against elastic deformations.

Our study of the crystals in equilibrium states under hydrostatic pressure concerns two properties of the state, the effect of pressure on the dynamical properties and on the integrated properties resulting from the topological partition of the compressibility. Experimental values obtained using a diamond anvil cell are usually in the range 0–30 GPa; thus, this pressure range is adopted for the present work. This is why the comparison between theoretical and experimental values of the equilibrium global bulk modulus must be done with some care. The global bulk B is sensitive to details of the analytical fitting of the equation of state. Fortunately, our calculated B values are in very good agreement with those calculated with the plane-wave ultrasoft pseudopotential technique.

In the following, we study the pressure dependence of the elastic properties. In figures 1(a) and (b), we present the variation of the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} , and the global bulk modulus B of the investigated compounds with respect to pressure. We clearly observe a linear dependence in all curves of this compound in the considered range of pressure. We list our results for the pressure derivatives $\partial C_{11}/\partial P$, $\partial C_{12}/\partial P$ and $\partial C_{44}/\partial P$ in table 1. It is easy to observe that the elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} and the bulk modulus B increase when the pressure is enhanced. These pressure derivative parameters are obtained from first-principles calculations of BaHfO_3 and SrHfO_3 monocrystals, but a problem may arise for the comparison with the experience when no single crystal can be obtained. The generalized elastic stability criteria [49, 50] are

$$(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0; \quad (C_{44} - P) > 0; \quad (11)$$

$$(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0. \quad (12)$$

These criteria are satisfied in the studied pressure range. The obtained Debye temperatures of our compounds under pressure are plotted in figure 2. It shows that the Debye temperature increases with pressure. At zero pressure and zero

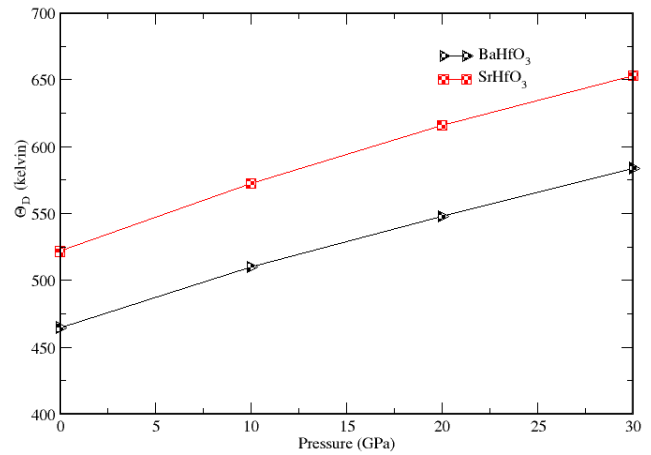


Figure 2. Pressure dependence on Debye temperature Θ_D .

temperature, we obtain Θ_D equal to 522 K for SrHfO_3 and = 465 K for BaHfO_3 , which agrees well with the results of 490 and 438 K from [8, 42].

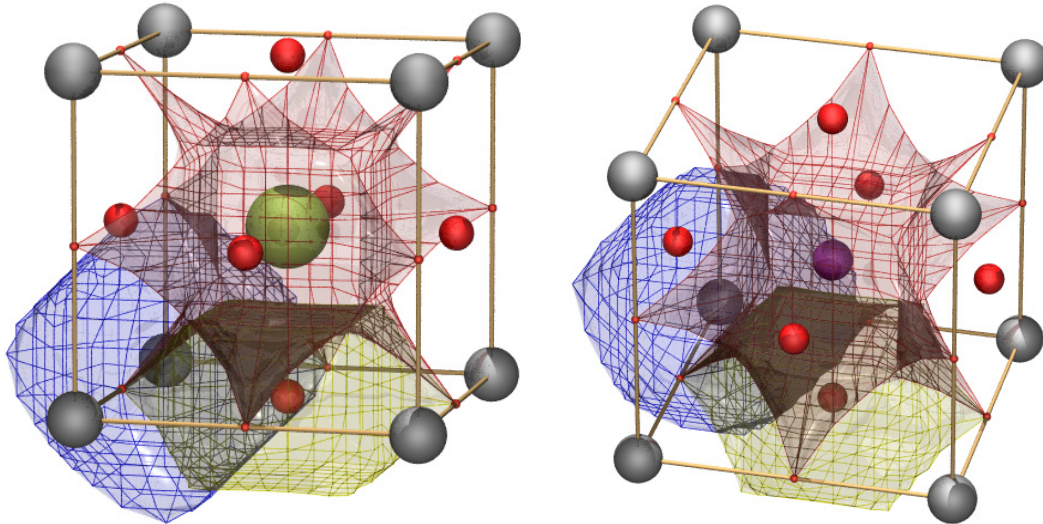
3.2. Local properties under pressure

Atomic basins in solids have well-defined boundaries and encompass a finite volume; whereas ring and cage critical points are rare in most organic molecules, they are quite abundant in crystals. Hence, the molecular graph of a solid can be very complicated and, what is more important, gives only a very poor image of the topological properties of electronic density. In this section, we propose extending our study to two other perovskites (BaTiO_3 and BaZrO_3) in order to have a better comparison with BaHfO_3 and SrHfO_3 compounds.

After analysing more than 120 halide perovskites, Luaña *et al* [51] found that electronic density can be classified into one of seven different topological schemes (i.e. seven different arrangements of critical points). Our investigated compounds according to figure 3 correspond to the dominant $\mathcal{R}11$ family [51], where the *hafnium* basin is topologically equivalent to a cube. From table 2, all perovskites behave clearly as ionic compounds, as indicated by the topological charges.

Table 2. QTAIM topological charge versus pressure.

Pressure (GPa)	Charge _A	Charge _{Hf}	Charge _O	α (%)	Charge _{Ba}	Charge _B	Charge _O	α (%)
<i>A</i> = Ba					<i>B</i> = Zr			
<i>P</i> = 0	1.513	2.530	-1.347	68	1.516	2.518	-1.344	68
<i>P</i> = 10	1.504	2.525	-1.342	69	1.505	2.514	-1.340	68
<i>P</i> = 20	1.492	2.516	-1.336	68	1.481	2.502	-1.329	67
<i>P</i> = 30	1.477	2.504	-1.327	67	1.445	2.491	-1.313	66
<i>A</i> = Sr					<i>B</i> = Ti			
<i>P</i> = 0	1.581	2.532	-1.370	70	1.504	2.169	-1.224	63
<i>P</i> = 10	1.569	2.525	-1.364	69	1.480	2.155	-1.212	62
<i>P</i> = 20	1.560	2.515	-1.358	69	1.454	2.130	-1.197	62
<i>P</i> = 30	1.551	2.509	-1.353	69	1.435	2.112	-1.182	61

**Figure 3.** Crystallographic representation (balls and sticks) of BaHfO₃ (left) and BaZrO₃ (right) crystals. Dark grey balls represent Ba ions, purple balls Zr ions, green balls Hf ions, and red balls O ions. Small red balls placed at the Wyckoff's 3c are the CPs.

Deviations from the nominal charge increase differently with pressure in all cases. We can determine a single parameter describing the global charge transfer by averaging the ratios between the actual charges and the nominal oxidation states: $\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)}$ [52]. According to this index, the degree of global ionicity is still constant with increasing pressure; therefore, as expected it increases as one goes from Ti to Hf in the IV-B column of the Mendeleev table. The charge in the Ca, Ba, Ti and Sr cations varies weakly as the oxide ions (see table 2). The latter adapt their charges according to electro-neutrality requirements. It is also interesting to note that the charge of the *hafnium* is still larger than the other atoms when the pressure is increased.

Let us return to atomic volumes, shown in table 3. Firstly, we can observe that the oxide ions are much more voluminous than the cations, where atomic volumes are related to the compressibility. Although the total volumes V_{BaTiO_3} , V_{BaZrO_3} , V_{BaHfO_3} and V_{SrHfO_3} decrease monotonically with pressure, the ionic and cationic volumes decrease but not linearly with pressure (see table 3).

The QTAIM partitions of the BaTiO₃, BaZrO₃, BaHfO₃ and SrHfO₃ compressibility and bulk modulus are presented in table 4. We notice a slight overestimation in the total κ and B , compared with the results of table 1, which is mostly due to the integrated volume of the atomic basins. This difference is too small to influence the analysis of the partition. In section 2, we used the empirical Murnaghan equation of state [35] to

obtain global bulk values. Some criticism can be made at this point: in fact, in the present section we use a polynomial fit to extract all these quantities. The discrepancy is due to the fact that the choice of the exchange-correlation functional and the correction of the energy by means of empirical formulas can influence the accurate determination of the bulk modulus value. From table 4 it can clearly be seen that the bulk compressibility B_{Ω} is largely dominated by the cationic contribution of the investigated compounds.

4. Concluding remarks

High-pressure first-principles LDA total energy calculations provide insight into the effect of pressure on global and local physical and chemical properties of some perovskites (AMO₃). Calculations have been made for elastic parameters under pressures up to 30 GPa.

By means of the QTAIM theory, we have provided a partition of static thermodynamic properties like the bulk moduli which can be used to clarify the effect of pressure on solids. The atomic basins of ionic crystals contain a substantial net charge, similar to the nominal oxidation state from which we can easily predict the global ionicity degree. Bulk compressibilities are just a weighted average of atomic compressibilities, the weight factor being the fractional volume occupancy in a unit formula of the species considered.

Table 3. QTAIM topological volumes (in au) in BaTiO₃, BaZrO₃, BaHfO₃ and SrHfO₃ compounds versus pressure.

Pressure (GPa)	$V_{\text{Ba}}(\text{Bohr})^3$	$V_{\text{Ti}}(\text{Bohr})^3$	$V_{\text{Zr}}(\text{Bohr})^3$	$V_{\text{Hf}}(\text{Bohr})^3$	$V_{\text{Sr}}(\text{Bohr})^3$	$V_{\text{O}}(\text{Bohr})^3$	$V_{\text{AHfO}_3}(\text{Bohr})^3$
BaTiO₃							
$P = 0$	131.585	47.623	–	–	–	77.322	411.179
$P = 10$	117.120	42.470	–	–	–	65.783	356.938
$P = 20$	105.822	38.487	–	–	–	57.369	316.417
$P = 30$	96.725	35.370	–	–	–	50.930	284.887
BaZrO₃							
$P = 0$	147.887	–	66.567	–	–	89.059	481.630
$P = 10$	130.914	–	58.807	–	–	74.579	413.459
$P = 20$	118.233	–	53.258	–	–	64.603	365.298
$P = 30$	108.305	–	49.020	–	–	57.273	329.143
BaHfO₃							
$P = 0$	146.195	–	–	66.755	–	87.144	474.352
$P = 10$	140.507	–	–	64.211	–	82.412	451.963
$P = 20$	136.006	–	–	62.227	–	78.535	434.386
$P = 30$	128.062	–	–	58.794	–	72.178	420.017
SrHfO₃							
$P = 0$	–	–	–	65.450	114.819	91.901	455.975
$P = 10$	–	–	–	63.053	110.637	86.947	434.533
$P = 20$	–	–	–	61.170	107.277	83.064	417.642
$P = 30$	–	–	–	59.614	104.514	79.892	403.807

Table 4. QTAIM partition of the compressibility and bulk modulus into atomic basin contributions.

Ω	f_{Ω}	$\kappa_{\Omega}(\text{TPa}^{-1})$	$B_{\Omega}(\text{GPa})$
BaTiO₃			
Ba	0.320	4.187	238.829
Ti	0.116	4.186	238.870
O	0.188	5.819	171.855
Total		5.108	195.777
BaZrO₃			
Ba	0.307	4.548	219.881
Zr	0.138	4.687	213.348
O	0.185	6.584	151.889
Total		5.696	175.546
BaHfO₃			
Ba	0.308	4.257	234.815
Hf	0.141	4.280	233.655
O	0.184	6.233	160.434
Total		5.351	186.889
SrHfO₃			
Sr	0.252	4.293	232.894
Hf	0.143	4.232	236.282
O	0.201	6.283	159.141
Total		5.488	182.215

In our work, we have shown that the bulk compressibility is more noticeable for oxide ions than for the other ions. The global bulk follows a uniform decrease as a function of pressure, whereas the atomic bulk values differ completely. A strong linear dependence of the bulk modulus and elastic constants with applied pressure has been found. Nevertheless, the behaviour of pressure on local properties is not so evident, since the analysis has shown a nonlinear behaviour as a function of hydrostatic pressure.

Acknowledgments

We are grateful to an anonymous referee, whose severe and founded criticisms were instrumental in revising and

improving the manuscript. Professor Víctor Luaña and Doctor Alberto Otero-de-la-Roza from Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo (Spain) are acknowledged for providing us with the CRITIC code and for helpful discussions. RK extends his appreciation to the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding the work through the research group project No. RGP-VPP-088.

References

- [1] Zhang J L and Evetts J E 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 778–85
- [2] Erb A, Walker E and Flükiger R 1996 *Physica C* **258** 9–20
- [3] Liang R, Bonn D A and Hardy W N 1998 *Physica C* **304** 105–11
- [4] Jia W Y, Jia D D, Rodriguez T, Wang Y Y, Jiang H and Li K W 2007 *J. Lumin.* **122** 55
- [5] Shibuya K, Ohnishi T, Lippmaa M, Kawasaki M and Koinuma H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2142
- [6] Jorba M P, Tilloca G and Collongues R 1964 *Int. Symp. Magnetohydrodyn. Elec. Power Gen.* **3** 1185
- [7] Zhigadlo N D, Odier P, Marty J C, Bordet P and Sulpice A 2003 *Physica C* **387** 347
- [8] Yamanaka S, Maekawa T, Muta H, Matsuda T, Kobayashi S and Kurosaki K 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 3484–9
- [9] Feteiraw A, Sinclair D C, Rajab K Z and Lanagan M T 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 893–01
- [10] Maksimov V D, Meskin P E and Churagulov B R 2007 *Inorg. Mater.* **43** 988–93
- [11] Bouhemadou A, Djabi F and Khenata R 2008 *Phys. Lett. A* **372** 4527–31
- [12] Cherrad D, Maouche D, Reffas M and Benamrani A 2010 *Solid State Commun.* **150** 350–5
- [13] Stachiotti M G, Fabricius G, Alonso R and Rodriguez C O 1998 *Phys. Rev. B* **58** 8145
- [14] Liu Q J, Liu Z T, Feng L P, Tian H, Liu L and Liu W T 2010 *Comput. Mater. Sci.* **48** 677–9
- [15] Lopez Garica A, de la Presa P and Ridrigues A M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9708
- [16] de la Presa P, Alonso R E, Ayala A, Habenicht S, Krishnamurthy V V, Lieb K P, Lopez Garcia A P, Neubauer M and Uhrmacher M 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 974

- [17] Vali R 2009 *Solid State Commun.* **149** 519–22
- [18] Vali R 2008 *Solid State Commun.* **147** 1–3
- [19] Vali R 2008 *Solid State Commun.* **148** 29–31
- [20] Wang Y X, Zhong W L, Wang C L and Zhang P L 2001 *Solid State Commun.* **120** 133
- [21] Fabricius G, Peltzer E L, Blanca Y, Rodriguez C O, Ayala A P, de la Presa P E and Lopez Garcia A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 164
- [22] Feng Z, Hu H, Cui S, Bai C and Li H 2009 *J. Phys. Chem. Solids* **70** 412
- [23] Martín Pendás A, Costales A, Blanco M A, Recio J M and Luaña V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13970
- [24] Recio J M, Franco R, Martín Pendás A, Blanco M A, Pueyo L and Pandey R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184101
- [25] Ouahrani T, Otero-de-la-Roza A, Reshak A H, Khenata R, Faraoun H I, Amrani B, Mebrouki M and Luaña V 2010 *Physica B* **405** 3658–64
- [26] Bader R F W 1990 *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (Oxford: Oxford University Press)
- [27] Bader R F W 1991 *Chem. Rev.* **91** 893
- [28] Popelier P L A 2000 *Atoms in Molecules: An Introduction* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall)
- [29] Boyd R and Matta C F (ed) 2006 *Recent Advances in the Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Weinheim: Wiley-VCH) pp 399–423
- [30] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology) (ISBN 3-9501031-1-2)
- [31] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [32] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [33] Otero-de-la-Roza A, Blanco M A, Martín Pendás A and Luaña V 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 157
- [34] Otero-de-la-Roza A and Luaña V 2010 *J. Chem. Theory Comput.* **6** 3761–79
- [35] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **3** 244
- [36] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809–24
- [37] Wu Z, Chen X J, Struzhkin V V and Cohen R E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 214103
- [38] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [39] Voigt W 1928 *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner)
- [40] Reuss A 1929 *Z. Angew. Math. Mech.* **9** 49
- [41] Wachter P, Filzmoser M and Rebizant J 2001 *Physica B* **293** 199
- [42] Maekawa T, Kurosaki K and Yamanaka S 2006 *J. Alloys Compounds* **407** 44
- [43] López García A R, de la Presa P and Rodríguez A M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9708
- [44] Kennedy B J, Howard C J and Chakoumakos B C 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2972–5
- [45] Hoffman A 1935 *Z. Phys. Chem. B* **28** 65
- [46] Zhao H, Chang A and Wang Y 2009 *Physica B* **404** 2192–6
- [47] Yu X *et al* 2007 *Acta Phys. Sin., Ch. Ed.* **56** 5366
- [48] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [49] Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill)
- [50] Yip S, Li J, Tang M and Wang J 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **317** 236
- [51] Sin'ko G V and Smimov A 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6989
- [52] Luaña V, Costales A and Martín Pendás A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 4285
- [53] Mori-Sánchez P, Martín Pendás A and Luaña V 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14721

Full potential calculations and atom in molecule analysis of the bonding properties of perovskites Borides XRh_3B ($\text{X}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)

B. Lasri^{1,2a}, I. Merad Boudia¹, and T. Ouahrani^{1,3}

¹Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen B.P. 230, 13000 Tlemcen Algeria

²Université Dr Tahar Moulay de Saida, B.P. 138, Cité el Nasr, Saida (20000) Algeria.

³École Préparatoire en Sciences et Techniques, B.P. 230, 13000 Tlemcen Algeria

Abstract. *ab initio* calculations were performed for the cubic perovskites Borides XRh_3B , ($\text{X}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). In this work, we have used the augmented plane-wave plus local orbital method to compute the equilibrium structural parameters and electronic structure of densities of states, as well as for the first time, prediction of the thermo-elastic properties of these crystals are presented. The chemical bonding of these compounds has been investigated by using of topological analyses grounded in the theory of atoms in molecules (AIM). All of the electron density critical points in the unit cell were systematically calculated in order to calculate basins interaction of each atoms and give exact classification of the bonding character.

1 Introduction

Despite their name, rare earth elements are relatively plentiful in the Earth's crust, the proper quantification of dynamical, thermal, transition pressures and Clapeyron slopes... is critical for the interpretation of experimental data of these materials and for the construction of models of the Earth's interior [1, 2]. The modelling of materials from first-principles has taken a prominent role in the understanding of the interior of planets and in particular of the Earth, following the development of efficient *ab-initio* techniques with the increase in computer power.

Borides and carbides forming in the antiperovskite or perovskite structures as rare earth (R) rhodium borides RRh_3B_X [3] are technologically very important materials due to their high stability and hardness that make them very advantageous for applications in high temperature environment, cutting tools, superconductivity [4] and hard coatings. From their electronic structure the role of the $4f$ state in their chemical property can be important, as mentioned by Kojima *et al.* [5], the $4f$ states lie just above the Fermi level, there could be interesting changes in the properties under pressure. In such a case, leads to a change in a lattice parameter and in indirect way to the hardness of these crystals. Very recently, Djermouni *et al.* [6] have done a study on the magnetic stability of some carbides, they analyze their hybridization of local magnetic moment and that according to the influence of the $4f$ state. Despite the published reports on this family compounds the investigation of DyRh_3B , ErRh_3B and HoRh_3B compounds is rarely invoked, apart the experimental measure from [7–9]. This

^ae-mail: lasribo@yahoo.fr

implies the important role of theoretical analysis of fundamental features of electronic structure, electron density topology and bonding properties in these compounds under description, explanation and to some extent in prediction of thermal decomposition process pathway and its products.

A consistent, physically sound study of the chemical bonding in these compounds requires that extreme caution should be taken when using traditional orbital descriptions restated in the language of L/APW+lo. We have chosen, accordingly, the theory of atoms in molecules (AIM) of Bader [14] to overcome these difficulties and arbitrariness. It focuses on the electron density as the primary observable. This means that its conclusions are independent of the method chosen to obtain the density. It also allows us to directly calculate chemical bonding pictures coming from traditional wave function methods. On other hand, there is an additional point of interest, developments in the computation of first-principles phonon dispersion relations have led to an unprecedented accuracy in the prediction of thermodynamic properties within the harmonic approximation plus anharmonic corrections. For this propose we are aimed for the first time to investigate the thermal properties of the entitled compounds within the anharmonic Debey approximation as well as dynamical properties likes the equilibrium structures and the elastic constants.

The paper is organized as follows: we explain the computational method in Section 2. The results for the electronic structure dynamical and bonding properties are presented and discussed in Section 3. A brief conclusion is drawn in Section 4.

2 Theoretical method

To begin with the analysis of the electronic density and calculate the others dynamical properties, we need to know the equilibrium geometry of the compound.

To this end first principles calculations were carried by using of the new script RUNWIEN [10] interfaced to the WIEN2K package [11]. Atoms were represented by the hybrid full-potential (linear) augmented plane-wave plus local orbitals (L/APW+lo) method [12]. In this method wave functions, charge density, and potential are expanded in spherical harmonics within non-overlapping muffin-tin spheres, and plane waves are used in the remaining interstitial region of the unit cell. In the code, the core and valence states are treated differently. Core states are treated within a multi-configuration relativistic Dirac-Fock approach, while valence states are treated in a scalar relativistic approach. The exchange and correlation effects are treated by the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation GGA [13].

3 Results and discussions

Great care has been taken to select the appropriate set of deformations involving changes in the cell lengths and angles to calculate the elastic properties of the studied compounds. This procedure implemented in RUNWIEN script, is based on performing a minimum number of finite Lagrangian deformations on the crystal unit cell. For cubic crystals, the mechanical stability requires the elastic constants satisfying the well-known Born stability criteria:

$$\begin{aligned} C_{11} &> |C_{12}| \\ C_{11} + 2 \times C_{12} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \end{aligned} \tag{1}$$

From our calculated C_{ij} shown in Table 1, it is known that the perovskites DyRh₃B, HoRh₃B, and ErRh₃B are mechanically stable. To the best of our knowledge, no experimental or theoretical data

Table 1. Equilibrium properties of calculated compounds: lattice constant, a ; bulk modulus B ; first derivative of the bulk modulus with respect to the pressure, B' and elastic constants C_{ij} (GPa). Our FPLAPW results using the PBE-GGA functional are compared to the experimental data.

	a (Å)	B (GPa)	B'	C_{11}	C_{12}	C_{44}
DyRh₃B	4.2089	173.6622	4.7643	283.185	104.809	38.731
	4.168					
	4.167					
HoRh₃B	4.2046	170.2477	4.9324	250.651	99.972	48.558
	4.151					
	4.160					
ErRh₃B	4.2026	174.3674	4.6777	260.589	127.687	53.381
	4.145					

for the elastic constants of these compounds are available. Therefore, we consider the present results as a prediction study.

A problem arises when single crystal samples cannot be obtained, for then it is not possible to measure the individual elastic constants C_{ij} . Instead, the isotropic bulk modulus B and shear modulus G are determined. These quantities cannot in general be calculated directly from the C_{ij} , but we can use our values to place bounds on the isotropic moduli. Reuss found lower bounds for all lattices, while Voigt discovered upper bounds [15]. For the specific case of cubic lattices, Hashin and Shtrikman [16] found stricter bounds. The isotropic bulk modulus for cubic system is given exactly by:

$$B_{V,R} = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2)$$

$$G_V = 1/5(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3)$$

$$G_R = [5C_{44}(C_{11} - C_{12})]/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (4)$$

The shear modulus G is given by

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (5)$$

Which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness, the Young's modulus E and the Poisson's ratio σ :

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (6)$$

$$\sigma = (3B - E)/6B \quad (7)$$

The value of the Poisson ratio for covalent materials is small ($\sigma \approx 0.1$), whereas for ionic materials a typical value of σ is 0.25 [17]. In our case the value of σ vary from 0.351 (DyRh₃B), 0.329 (HoRh₃B), to 0.348 (ErRh₃B), i.e. according to this index, a higher ionic contribution in intra-atomic bonding for these compounds should be assumed. However, this tool still does not give good results in all cases, for instance in our previous work [26], this index has been predicted that our compounds have strong ionic behaviour, but after its more reliable analysis by means of the QTAIM theory, we have found that the character must place our crystals rather on the covalent to ionic edge, closer to the covalent than to the ionic corner. Our results reveal that the three studied compounds have Young modulus for Dy, Ho and Er crystals, equal to 54.49, 57.94 and 58.27 (GPa) respectively, it means that the rigidity rises with the increase of the atomic number.

The investigation of the Debye temperature is usually calculated from micro-hardness [18], melting point [19] and also using elastic constants [20] or simply with empirical relations between Θ_D and the plasmon energy [22]. In this work, we have used the quasi-harmonic Debye approximation

Table 2. Selection of thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient (α , 10^{-5} K^{-1}); vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities (C_v and C_p in J/mol K); isothermal and adiabatic bulk moduli (B and B_S , in GPa); Debye temperature (Θ_D , K); and Grüneisen parameter (γ).

Crystal	α	C_v	C_p	B	B_S	Θ_D	γ
DyRh₃B	4.82	118.66	123.47	151.45	157.58	300.98	2.801
HoRh₃B	4.44	119.87	152.87	113.47	125.01	268.41	5.570
ErRh₃B	4.67	118.57	123.11	152.88	158.73	303.25	2.730

[23]. This latter is well detailed in much work [24], so we will just have to give the most important properties at ambient temperature. A set of properties that are specially related to the volume and dependent to Debye temperature Θ , as the heat capacities, thermal expansion coefficient, isothermal and adiabatic bulk moduli, Grüneisen parameter and obviously the Debye temperature. all these quantities are gathered in Table 2.

3.1 Density of states and population analysis

In this part, the electronic structure and population analysis features are discussed. When we observe carefully the topology of curves and especially related to the f states, the magnetic character seems clear, however, after analysis we made sure that they are ferromagnetic and not anti-ferromagnetic materials, after reversing of the spin the shape of the densities remain the same. However, this work does not address the magnetic properties, so we pay more attention to the electronic structure. In order to have more understanding and give weight interpretation of this structure, we start by analysing the Mulliken charge population, this procedure is very simple as it is implemented in the CASTEP code, it has not the same reliability as the sophisticated method proposed by Bader, however, we can see through the Table 3: the vast majority of the electrons comes from the character d states of rhodium atom and from the f states of rare earth elements. We have analyzed the contribution of the anion and cation's states to each set of bands by decomposing the total density of states (Total Dos) (see Fig. 1a) into s -, p -, d -, and f -orbital contributions. The result is the site-projected partial density of states shown in Figure 1b,c,d. As a consequence of similarity between the calculated spectrum of the three compounds, we show only the plot of the spin-polarized electronic structures of the DyRh₃B crystal, it will be done as a demonstrator.

We may see that there is a number set of pronounced peak formed essentially between -10 and 10 eV. The bands originate predominantly from the B and Rh of s , p or d states, are similar in the two state of the spin. Nevertheless, a sharp peak originated from the Dy- f state are located at -4 eV in the spin up order and centred at the energy Fermi in the spin down order. Dy- p character are shifted in the different order of the spin by about 1.5 eV. As conclusion the electronic structure is found to be metallic with the near-Fermi-level DOS determined by the Dy $4f$, Rh $4d$, and B $2p$ states.

3.2 Electronic density topology

The definition of a crystalline electro-negativity is intimately bounded to the possibility of splitting the crystal properties into atomic contributions. One opportunity to resolve this problem is the calculated electron density (ρ) of the system. Because of the steep behaviour of ρ we have redone the calculation under some more strict conditions: namely, the FP-LAPW parameters $R_{mt}K_{max} = 9.0$, in the same time we have takes care our analysis by considering density grid with a dense mesh to avoid problems with critical points localization. The electron densities calculated from the RUNWIEN calculations have been taken as input to the CRITIC program [25], a code that searches for all the independent critical points

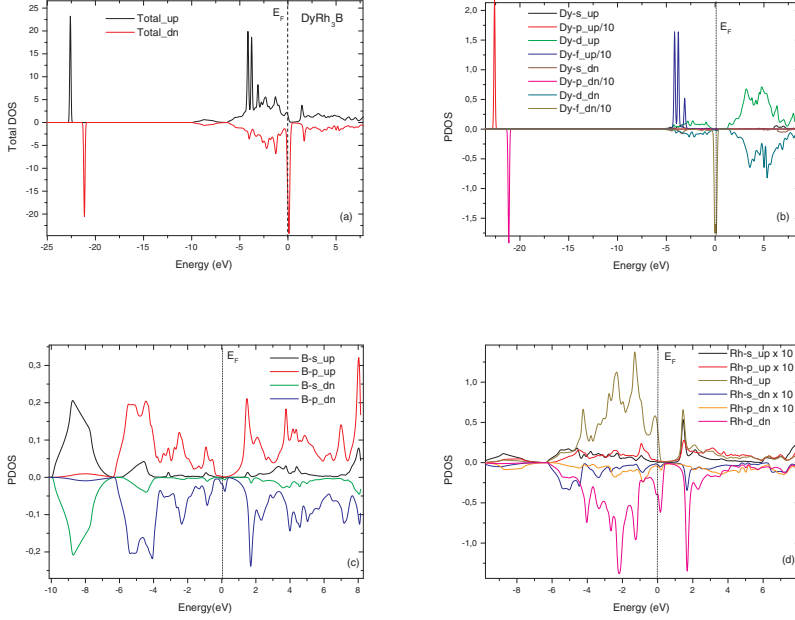


Figure 1. Spin polarized calculation of the total and partial densities of states of the DyRh_3B crystal

Table 3. Atomic Populations (Mulliken)

Species	Ion	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	Total	Charge (e)
DyRh₃B							
B	1	1.76	1.45	0.00	0.00	3.20	-0.20
Rh	1	0.80	0.24	8.40	0.00	9.44	-0.44
Rh	2	0.80	0.24	8.40	0.00	9.44	-0.44
Rh	3	0.80	0.24	8.40	0.00	9.44	-0.44
Dy	1	2.58	4.01	2.10	9.77	18.47	1.53
HoRh₃B							
B	1	1.31	2.25	0.00	0.00	3.57	-0.57
Rh	1	0.94	0.26	8.25	0.00	9.45	-0.45
Rh	2	0.94	0.26	8.25	0.00	9.45	-0.45
Rh	3	0.94	0.26	8.25	0.00	9.45	-0.45
Ho	1	2.81	4.19	1.49	10.59	19.07	1.93
ErRh₃B							
B	1	1.32	2.26	0.00	0.00	3.57	-0.57
Rh	1	0.94	0.23	8.25	0.00	9.42	-0.42
Rh	2	0.94	0.23	8.25	0.00	9.42	-0.42
Rh	3	0.94	0.23	8.25	0.00	9.42	-0.42
Er	1	2.82	4.31	1.45	11.60	20.18	1.82

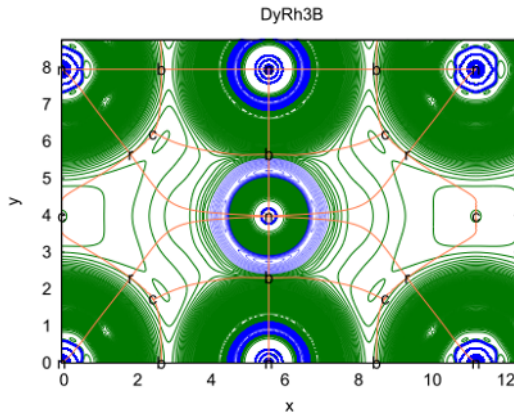


Figure 2. Electron density of DyRh₃B in the [111] plane. This plane contains all the CPs of the structure: the three nuclei, the B–Rh and Dy–Rh bond Cp’s, a single ring Cp’s, and two different cage Cp’s.

(see Figure 2). This task, computationally cheap, corresponds to the determination of the primary bundles or the atomic basins and the integration of quantum mechanical properties within them. That means to find a solutions to the equation $\vec{\nabla}\rho \cdot \vec{n} = 0$. This method, previously described in ref [26, 27], is based on the recursive division of the irreducible wedge of the Wigner-Seitz polyhedron of the Bravais lattice and the minimization of $|\vec{\nabla}\rho|$ within the edges, surfaces, and interiors of the resulting tetrahedra. Using the critical points distribution shown in the plot of the {111} plane of the charge density in figure 2, and according to the structure satisfying Euler’s relationship (faces – edges + vertices=2), we can construct in this manner a polyhedra which contains all atomic attraction basins (see Figure 3). From these quantities and using the relation given the ionicity index defined as an average for all the basins of the ratio between the local topological charge and the nominal oxidation state, $c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)}$, and the flatness topological indices $fa = \rho_c^{min} / \rho_b^{max}$ given the percentage of the metallic character, all these index are gathered in Table 4.

On 120 halide perovskites, Luaña *et al.* [28] have found that the electronic density can be classified into one of seven different topological schemes (i.e. seven different arrangements of critical points). Our investigated compounds according to figure 3 correspond to the dominant $\mathcal{R}9$ family [28], where the Boride basin is topologically equivalent to a cube. The result from calculating the two indices of the metallic behaviour fa and $1 - c$ giving the degree of covalency predicted that our materials are dominated by nearby 65 % by covalent character with a mixture of 17 % of metallic one.

Visualizing the arrangements of critical points and the connections between them is not an easy task given the huge number of points that lie within the unit cell. The most significant and comprehensive form that we have found is by depicting the attraction basins for each nuclei displayed in Figure 3 and 2. It can be easily shown that site symmetry determines that some special positions of the cell must be CP’s of the electron density. This is the case for the Wyckoff’s 1a, 1b and 3c positions in the Pm3m space group of the perovskites. From another point of view, note that in such crystals, for the case of XRh₃B compounds, the B anion alloying generally creates strain in the lattice and displaces the nearest Rh ions leading to an increase in lattice parameter. The analysis of charge population has given the values of -2.20, -1.54 and -1.35 for the bonds Dy–Rh, Ho–Rh and Er–Rh respectively, resulting on direct covalent interaction between them.

Table 4. Atomic properties of XRh_3B ($X=\text{Dy, Ho, Er}$) In column order, it shows the multiplicity in the conventional unit cell, the integrated charge Q , the degree of ionicity c and the flatness topological indices fa .

Atom	Wyck.	Q	c	fa
DyRh₃B				
Dy	1a	+1.3676	33.85%	17.46%
B	1b	-0.1309		
Rh	3c	-1.2367		
HoRh₃B				
Ho	1a	+1.3809	34.19%	17.25%
B	1b	-0.1316		
Rh	3c	-1.2492		
ErRh₃B				
Er	1a	+1.3879	34.41%	17.23%
B	1b	-0.1299		
Rh	3c	-1.2579		

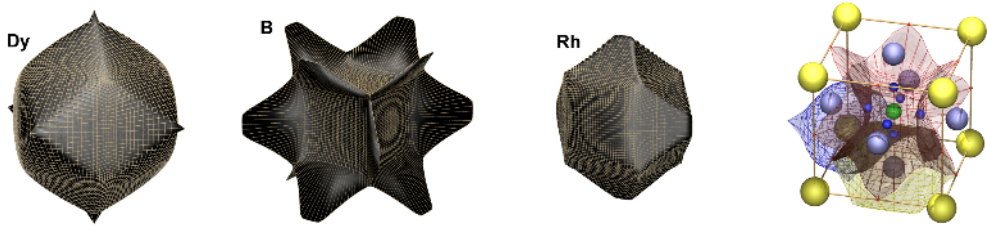


Figure 3. Top: atomic basins for Dy, Rh and B in the DyRh_3B Perovskite, Bottom: Crystallographic (balls and sticks) of DyRh_3B crystals. Yellow balls represents the dysprosium ions, Light blue balls rhodium ions and green balls Bore ions. Small red balls are placed at the Wycko's 3c are the (3,-1) bond Cp's and (3,3) cage Cp's are represented by the small blue balls

4 Conclusion

In summary, our *ab initio* simulation provides valuable information regarding dynamical, electronic and bonding properties of the borides rare earth perovskites with formula XRh_3B , where $X = \text{Dy, Ho}$ as well as Er .

In the same time evaluation for the first time of elastic and thermal quantities have been provided. The stability of these compounds are found from this dynamical properties. We have presented also an analysis of the most common behaviour of the electronic structure of the densities of states, as a consequence of the behaviour discussed above, the f state is located very close to the Fermi level, this makes our ferromagnetic materials very matchmaker for an application in the field of superconductivity.

Additionally, by means of AIM theory we have provided partition of atomic charge densities. The atomic basins of our crystals contain a substantial net charge, the analysis of the electron density has enabled a thorough characterization of electron pairing in ionic bonds. We have further exploited this information to predict exact classification of the character bonding. Our components are rather covalent than ionic with a mixture of metallic character.

References

- [1] Wentzcovitch, R. M., Wu, Z. and Carrier, P. (2010), vol. 71 of *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 99–128, Mineralogical Soc. Amer., Chantilly, VA, USA.
- [2] Wentzcovitch, R. M., Yu, Y. G. and Wu, Z. (2010), vol. 71 of *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 59-98, Mineralogical Soc. Amer., Chantilly, VA, USA.
- [3] H. Holleck, *J. Less-Common Met.* **52**, 167 (1977)
- [4] M. Oku, T. Shishido, T. Shinohara, T. Fukuda, Q. Sun, Y. Kawazoe, K. Wagatsuma *Journal of Alloys and Compounds* **339**, 317–326 (2002)
- [5] H. Kojima, R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima and Y. Kawazoe *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081901 (2007)
- [6] M. Djermouni, S. Kacimi, and A. Zaoui, *Phys. Status Solidi b*, **248** 8 (2011)
- [7] M. Takeda, J. Wang, M. Takahashi, T. Shishido, A. Yoshikawa, A. Nakamura *Journal of Alloys and Compounds* **408–412**, 371-374 (2006)
- [8] H. Takei, T. Shishido, *Journal of the Less-Common Metals* **97**, 223-229 (1984)
- [9] R. Vijayaraghavan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **47**, 561-566 (1985)
- [10] A. Otero-de-la Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **108**, 800-812 (2009).
- [11] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2K, An Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria (ISBN 3-9501031-1-2)
- [12] E. Sjöstedt, L. Nordstrom, and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996)
- [14] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, (1990).
- [15] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Volume I: Principles* Wiley, London, pp. 195-210 (Chapter 9) (1995).
- [16] Z. Hashin, S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids* **10**, 335 (1962).
- [17] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001)
- [18] S. C. Abrahams, F. S. L. Hsu, *J. Chem. Phys.* **63**, 1162 (1975).
- [19] B. N. Oshcherin, *Phys. Stat. Solidi (a)* **35**, K35 (1976).
- [20] H. Siethoff, K. Ahlborn, *J. Appl. Phys.* **79**, 2968 (1996).
- [21] C. Rincon, *Phys. Stat. Solidi (a)* **134**, 383 (1992).
- [22] V. Kumar, A.K. Shrivastava, Rajib Banerji, D. Dhirhe, *Solid State Communications* **149**, 1008–1011 (2009).
- [23] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).
- [24] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, Luaña, B. Amrani, *Computational Materials Science* **47**, 655-659 (2010)
- [25] A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. Martín Pendás and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 157 (2009).
- [26] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki and V. Luaña, *Physica B* **405**, 3658–3664 (2010)
- [27] A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3761–3779 (2010).
- [28] V. Luaña, A. Costales, and A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* **55**, 4285 (1997).

Résumé

L'observation que certaines propriétés attribuées à des atomes et des groupes fonctionnels sont transférables d'une molécule à une autre a joué un rôle clé dans le développement de notre compréhension de ses propriétés microscopiques des solides cristallins. L'enjeu de ce travail est de familiariser le lecteur à l'utilisation des outils puissants comme le principe de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM). Dans ce contexte, deux applications ont été présentées pour illustrer la fiabilité de cette théorie. Dans la première application, on s'est focalisé à montrer la relation qui existe entre la forme et la topologie atomique de la densité de charge et la compréhension des propriétés optiques et dipolaires de deux composés assez complexes, le $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ et le $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Dans la deuxième application, une étude de l'effet de la pression a été menée sur un ensemble de composés pérovskites. Le fait que la QTAIM permet de faire une décomposition des unités cellulaires en domaines qualitatifs dites bassins atomiques, on a pu discuter la nature de la liaison chimique dans ces systèmes par des représentations graphiques de la densité d'électrons le long de leurs laplacien des surfaces des bassins d'attraction. Les bassins atomiques étant purement ioniques, nous avons pu identifier que la pression ne touche que les anions constituant ces composés.

Mots-clés : densité électronique, points critiques, propriétés locales, ab initio.

Abstract

The observation that some properties attributed to atoms and functional groups are transferred from one molecule to another plays a key role in developing our understanding of the microscopic properties of crystalline solids. The aim of this work is to familiarize the reader with the use of powerful tools such as the principle of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). In this context, two applications have been presented to illustrate the reliability of this theory. First of all, we have focused to see the relationship between the atomic topology the charge density and the understanding of optical and dipolar properties of two fairly complex compounds, $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Secondly, a study of the effect of pressure was carried on a set of perovskite compounds. The QTAIM that made it possible to make a decomposition of units cell in the qualitative areas called atomic basins, we could discuss the nature of the chemical bond in these systems by a graphic representation of the electron density along their Laplacian surfaces of basins of attraction. The atomic basins being purely ionic, we identified that pressure affected only the anions continuing these compounds.

Keywords : electron density, critical points, local properties, ab initio.

المخلص

ملاحظة بعض الخصائص المنسوبة إلى الذرات والمجموعات الوظيفية القابلة للتحويل من جزيء لآخر لعبت دوراً رئيسياً في تطوير فهمنا للخصائص المجهرية للمواد الصلبة البلورية. والهدف من هذا العمل هو تعريف القارئ على أدوات قوية مثل مبدأ نظرية الكم للذرات في الجزيئات (QTAIM). في هذا السياق قدمنا تطبيقين لتوضيح مصداقية هذه النظرية. أولاً ركزنا على رؤية العلاقة بين الشكل و طوبولوجيا كثافة الشحنة الذرية وفهم الخصائص البصرية وثنائية القطب لمركبين معقدين إلى حد ما هما $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ و $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. ثانياً دراستنا تأثير الضغط على مجموعة من المركبات Perovskite. بما أن QTAIM تسمح بتقسيم وحدات الخلايا إلى مناطق نوعية تسمى أحواض الذرية، تمكننا من مناقشة طبيعة الرابطة الكيميائية في هذه النظم من خلال التمثيل البياني لكثافة الإلكترونات على طول لابلاس لأسطح أحواض الجذب. باعتبار الأحواض الذرية أيونية بحتة، استطعنا التعريف أن الضغط لا يمس إلا الأنيونات (الأيونات السالبة) المكونة لهذه المركبات.

الكلمات المفتاحية : الكثافة الإلكترونية, نقطة حرجة, الخصائص الموضعية, ab initio.