



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



THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique de la matière condensée

Par :

Mme Boudghène Stambouli Naouel

Sur le thème

Calcul des Propriétés Chimico-Physiques du SrBi₂B₂O₇ pour les Applications Optiques par la Théorie de la Densité de la Fonctionnelle

Soutenue publiquement le 27/04/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Bedrane Zeyneb	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr Ouahrani Tarik	Professeur	EESA Tlemcen	Directeur de thèse
Mr Merad Laaredj	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Benamara Mekki	Maître de Conférences A	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Mr Rerbal Benali	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Ougherb Chewki	Maître de Conférences A	ESSA Tlemcen	Examineur

REMERCIEMENTS

JE REMERCIE ALLAH LE TOUT-PUISSANT DE M'AVOIR DONNÉ LE COURAGE, LA VOLONTÉ ET LA PATIENCE DE TERMINER CE TRAVAIL.

JE SOUHAITERAIS DANS UN PREMIER TEMPS EXPRIMER MA PLUS GRANDE GRATITUDE ET MA PROFONDE RECONNAISSANCE ENVERS MON DIRECTEUR DE THÈSE MR OUAHRANI TARIK, PROFESSEUR À L'ECOLE SUPÉRIEURE EN SCIENCES APPLIQUÉES DE TLEMCEN QUI M'A DIRIGÉ ET ENCADRÉ DURANT MON TRAVAIL AINSI QUE DE M'AVOIR PROPOSÉ UN SUJET AUSSI PASSIONNANT QU'INTÉRESSANT. SA DISPONIBILITÉ PERMANENTE, SON AIDE ET SA COMPÉTENCE M'ONT ÉTÉ D'UN GRAND SECOURS ET SOUTIEN.

JE TIENS TOUT D'ABORD À REMERCIER L'ENSEMBLE DES MEMBRES DU JURY. J'ADRESSE TOUTE MA RECONNAISSANCE ET MON PROFOND RESPECT À MME BEDRANE ZEYNEB, 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 MERAD LAAREDJ PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE TLEMCEN, MR BENAMARA MEKKI MAITRE DE CONFÉRENCE À L'UNIVERSITÉ DE SIDI-BEL-ABBÈS , MR RERBAL BENALI MAITRE DE CONFÉRENCE À L'UNIVERSITÉ DE TLEMCEN ET MR OUGHERB CHEWKI MAITRE DE CONFÉRENCE A L'ESSA TLEMCEN , POUR AVOIR ACCEPTÉ D'ÊTRE EXAMINATEUR DE CE TRAVAIL ET ÉGALEMENT POUR LE PROFOND INTÉRÊT QU'ILS ONT EXPRIMÉS À L'ÉGARD DE CES RECHERCHES.

ENFIN, JE REMERCIE TOUTE PERSONNE QUI M'A SOUTENU ET ENCOURAGER À RÉALISER CE TRAVAIL.

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

A Mes très chers parents,

En témoignage de ma gratitude, si grande qu'elle puisse être pour l'amour qu'ils m'ont donné, les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon bien être et le soutien qu'ils m'ont prodigué tout au long de mon éducation.

Que Dieux, le tout puissant, les préserve et les procure santé et longue vie.

A Mon très cher mari,

Pour la patience, l'aide et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude. Merci infiniment.

A Mes très chers enfants, sources de vie, d'amour et d'affections.

A Mon cher frère, source de force et de soutien, sa femme et mes neveux adorés.

A mes chères sœurs, source de bonheur et de joie, beaux-frères et nièces adorées.

A ma belle-mère, belle famille et toutes ma familles source d'espoir et de motivation.

A tous mes amis(es) et collègues,

A qui j'exprime mes souhaits de succès et mes sincères sentiments envers vous.

A tous ceux qui m'aime.

Résumé :

Pour réaliser une conversion de fréquence efficace, le cristal ultraviolet non linéaire doit présenter une forte génération de seconde harmonique et des conditions d'adaptation de phase possibles, ce qui nous a ramené à faire les calculs de premiers principes qui actuellement prédisent que le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ représente potentiellement une nouvelle classe de matériaux présentant de telles caractéristiques. Dans ce but, nous présentons dans notre thèse, une première analyse des propriétés dynamiques, de liaison, optiques linéaires et non linéaires du monocristal de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Pour mettre en évidence ces propriétés, on a eu recours à la fois à la théorie de la fonctionnelle de la densité et à l'analyse topologique. On constate que le composé présente une large bande interdite indirecte et un motif de liaison intéressant. Cela nous permet de supposer que $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ devrait avoir des seuils de dommages laser élevés et souhaités par rapport aux oxydes NLO commerciaux. En particulier, la distorsion causée par la paire solitaire stéréo chimiquement active du cation p/s (Bi^{3+}), qui est l'un des facteurs notables responsables de l'augmentation de la distorsion octaédrique dans le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Cette distorsion augmente les moments dipolaires locaux, ce qui accroît la susceptibilité électrique globale. En outre, l'indice de réfraction, le spectre d'absorption, la correspondance de phase et les propriétés de seconde harmonique ont été calculés et analysés. D'après les résultats, la composante dominante de la susceptibilité de second ordre est le d_{33} , dont la valeur est 3.6 fois plus élevée que celle du KDP, ce qui rend $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ très prometteur en tant que matériau UV NLO. De cette manière, le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peut être utilisé pour absorber des sources de lumière inférieures à 200 nm.

Mots - Clés : Calcul ab-initio, Structure de bande, Analyse de liaison, Propriétés optiques linéaire et non linéaire.

Abstract:

To achieve efficient frequency conversion, the nonlinear ultraviolet crystal must exhibit strong second harmonic generation and possible phase matching conditions, which brought us back to doing the first-principles calculations that currently predict that $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ represents a potentially new class of materials with such characteristics. For this purpose, we present in our thesis a first analysis of the dynamic, binding, linear, and nonlinear optical properties of the $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ single crystal. To demonstrate these properties, both

density functional theory and topological analysis have been used. The compound is found to exhibit a wide indirect band gap and an interesting binding pattern. This allows us to assume that $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ should have high and desired laser damage thresholds compared to commercial NLO oxides. In particular, the distortion caused by the chemically active stereo lone pair of the p/s cation (Bi^{3+}), which is one of the notable factors responsible for the increase in octahedral distortion in the $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ compound, this distortion increases the local dipole moments, which increase the overall electrical susceptibility. In addition, refractive index, absorption spectrum, phase correspondence, and second harmonic properties were calculated and analyzed. According to the results, the dominant component of the second-order susceptibility is d_{33} , whose value is 3.6 times higher than that of KDP, which makes $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ very promising as a UV NLO material. In this way, $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ can be used to absorb light sources below 200 nm.

Keywords : ab initio calculation, Band structure, Bonding analysis, Linear and nonlinear optical properties.

ملخص:

لتحقيق تحويل فعال للتردد، يجب أن تُظهر البلورة فوق البنفسجية غير الخطية توليدًا توافقيًا ثانيًا قويًا وظروف مطابقة الطور المحتملة، مما أعادنا إلى إجراء حسابات المبادئ الأولى التي تتنبأ حاليًا بأن $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ تمثل فئة جديدة من المواد بهذه الخصائص. لهذا الغرض، نقدم في أطروحتنا تحليلًا أوليًا للخصائص البصرية الديناميكية والملزمة والخطية وغير الخطية للبلورة المفردة $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. لإثبات هذه الخصائص، تم استخدام كل من النظرية الوظيفية للكثافة والتحليل الطوبولوجي. تم العثور على المركب لإظهار فجوة واسعة غير مباشرة في النطاق ونمط ربط مثير للاهتمام. يسمح لنا هذا بافتراض أن $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ يجب أن يكون لديها عتبات عالية ومرغوبة لتلف الليزر مقارنة بأكسيد NLO التجارية. على وجه الخصوص، التشوه الناجم عن زوج الاستريو الوحيد النشط كيميائيًا من Bi^{3+} ، وهو أحد العوامل البارزة المسؤولة عن زيادة تشوه ثماني السطوح في المركب $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ، يزيد هذا التشوه من لحظات ثنائي القطب المحلية، مما يزيد من القابلية الكهربائية الإجمالية. بالإضافة إلى ذلك، تم حساب وتحليل معامل الانكسار وطيف الامتصاص ومراسلات الطور والخصائص التوافقية الثانية. وفقًا للنتائج، فإن المكون المهيمن في قابلية الترتيب الثاني هو d_{33} ، والتي تبلغ قيمتها 3.6 مرة أعلى من قيمة KDP، مما يجعل $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ واعدًا جدًا كمواد UV NLO. وبهذه الطريقة، $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ استخدامها لامتصاص مصادر الضوء التي تقل عن 200 نانومتر.

الكلمات المفتاحية: حساب - بنية النطاق - تحليل الترابط - خصائص بصرية خطية وغير خطية.

Table des matières

Introduction Générale.....	13
1 .Introduction sur l'optique non linéaire.....	19
1.1 Introduction.....	19
1.2 L'addition et la différence de fréquences.....	21
1.3 Doublage de Fréquence ou G.S.H.....	26
3.1 Cas où l'accord de phase est réalisé $\Delta k = 0$	28
3.2 Cas où l'accord de phase n'est pas réalisé $\Delta k \neq 0$	32
1.4 Accord de Phase.....	34
4.1 Différents types de matériaux.....	35
4.2 Surface des indices dans un milieu uniaxe.....	36
4.3 Accord de phase par biréfringence.....	38
Bibliographies.....	43
2. Etat d'art du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	44
2.1 Introduction.....	44
2.2 Description du composé.....	44
2.3 Structure du cristal.....	47
3.1 Paramètres du réseau.....	47
3.2 Position atomiques.....	48
3.3 Symétries.....	48
2.4 Propriétés de luminescence de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.....	52

4.1 Propriétés de la longueur d'onde.....	52
4.2 Propriétés de luminescence du composé étudié.....	54
2.5 Propriétés diélectrique.....	54
Bibliographies.....	57
3. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT).....	58
3.1 Formalisme de la mécanique quantique.....	58
1.1 Equations de Schrödinger.....	58
3.2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT).....	60
2.1 Échange et corrélation.....	63
2.2 Approximation de la densité locale(LDA).....	66
2.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)	67
2.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	70
Bibliographies.....	74
4. Résultats et discussion.....	76
4.1-Introduction.....	76
4.2-Méthode de calcul.....	76
4.3-Résultat est discussion.....	77
3.1. Propriétés structurales et élastiques	77
3.2. Propriétés électroniques.....	79
3.3. Propriétés de liaison.....	81
3.4. Propriétés optiques.....	83
Bibliographies.....	90

Conclusion générale.....93

Liste des figures :

Chapitre 1

Figure 1.1 : Moiré et différence de fréquences 1 (spatiales).....	24
Figure 1.2 : Moiré et différence de fréquences 2 (spatiales).....	24
Figure 1.3 : Moiré et différence de fréquences 3 (spatiales).....	25
Figure 1.4 : représentation des différents processus non linéaire du second ordre.....	26
Figure 1.5 : Une reproduction directe de la première plaque dans laquelle il y avait une indication de seconde harmonique. L'échelle de longueur d'onde est en unités de 100Å . La flèche à 3472Å indique la petite image mais dense produite par la seconde harmonique. L'image du faisceau primaire à 6945Å est très grande en raison de la halfation [6].....	27
Figure 1.6 (a,b) : variation du module de $A_2(z)$ en fonction de (z) sur la gauche et variation du carré du module $A_2(z)$ en fonction de (z^2) sur la droite.....	29
Figure 1.7 (a, b) : a. Représentation du plan complexe sur la gauche (le point noir est le terme source et la flèche bleu est le taux de variation de la grandeur complexe).....	30
Figure 1.8 : image correspondante des champs ainsi que la polarisation au voisinage de la longueur de cohérence.	31
Figure 1.9 : image correspondante à la représentation des champs ainsi que la polarisation arrivant au point de départ c.-à-d. au bout de deux fois la longueur de cohérence.....	33
Figure 1.10 : représentation du cas de l'accord de phase ($\Delta k = 0$) en bleue, et le cas de sans accord de phase ($\Delta k \neq 0$) en rouge.	34
figure 1.11 : cas d'un matériau uniaxe positif.....	36
Figure 1.12 : Double réfraction (walkoff).....	37
Figure 1.13 : représentation du vecteur de Poynting.....	38
Figure 1.14 : accord de phase par biréfringence dans le cas du cristal BBO (Beta Borate de Barium). En rouge l'onde ordinaire et en bleue l'onde extraordinaire.....	39
Figure 1.15 : la variation de l'angle d'accord de phase en fonction de la longueur d'onde.....	41
Figure 1.16 : Utilisation d'un cristal sphérique. Cas du cristal CdSiP_2	41

Chapitre2

- Figure 2.1** : Structure du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$46
- Figure 2.2** : représentation des substrats qui sont suggérés comme étant compatibles avec notre matériau [2].....49
- Figure2.3** : Présentation de la structure du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dans deux directions différentes.....50
- Figure 2.4** : Présentation de la longueur d'onde en fonction des deux techniques PLE et PL [3].....53
- Figure2.5** :Propriétés de luminescence d'un luminophore $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} +orange-rouge
Les oxydes de borate non centrosymétriques, $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) [1,2].....54
- Figure2.6** : Propriétés structurales, diélectriques et optiques des verres transparents et des vitrocéramiques de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [2].....55

Chapitre3

- Figure 3.1** :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.....70

Chapitre4

- Figure4.1.**Structure cristalline du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dans le groupe spatial P6_3 , représentés en deux orientations. Ici les unités polyèdres SrO_6 , BO_3 et BiO_3 sont respectivement colorées en gris, rouge et jaune.....78
- Figure4.2:** Structure de bandes du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ calculé par GGA-PBE, mBJ and EV-GGA.....80
- Figure4.3: Les états des densités partielles du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.** Les tracés (a),(b),(c) et (d) représentent la contribution des atomes B, Bi O et Sr respectivement.....81
- Figure4.4** : Domaines de localisation ELF (ELF = 0.84) du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les attracteurs de paires solitaires stœchiométrique actifs sont encadrés en rouge. Les petites boules noires montrent les attracteurs disynaptiques et mono-synaptiques.....83
- Figure4.5** : les spectres d'absorption du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 84
- Figure4.6** : (a)Indice de réfraction a trois niveaux XC (Δn est calculé par deux méthodes @1064 nm et @532 nm fréquences), et (b) Le trace de phase Matching du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($o(\omega)+o(\omega) \rightarrow e(2\omega)$).....86

Figure4.7: (a) Magnitude de sept composantes SHG non nuls du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. (b) Calcul du spectre total et parties imaginaires du spectre ainsi que les contributions de bandes intra- $2\omega/\omega$ - et inter- $2\omega/\omega$ -. Toutes les valeurs $(\text{Im}) \chi^{(2)}$ sont multipliées par 10^{-7} en unité

ESU.....87

Figure4. 8 : la valeur absolue de la contribution des bands intra - 2ω -et Inter- $2\omega/\omega$ du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$88

Liste des Tableaux :

Chapitre2

Tableau 2.1 : paramètre de l'élément chimique le Strontium.....	44
Tableau 2.2 : paramètre de l'élément chimique le Bismuth.....	44
Tableau 2.3 : paramètre de l'élément chimique le Bore.....	45
Tableau 2.4 : paramètre de l'élément chimique l'Oxygène.....	45
Tableau 2.5 : paramètre du réseau du composé.....	47
Tableau 2.6 : Les positions atomiques de Wyckoff du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	48

Chapitre4

Tableau4.1 :Calcul des paramètres du réseau, du module du Bulk B_0 et volumes aux niveaux de la LDA et de la PBE-GGA du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	78
Tableau4.2 : Calcul des constantes élastiques (C_{ij} dans GPa) pour le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Calcul du Bulk (B), le module de cisaillement (G) dans les approximations de Voigt(V), Reuss(R) et Hill(H) , la température de Debye (Θ_D)(K), la vitesse moyenne du son(V_t)(m/s),le module de Young et le celui du bulk prédit à partir des constantes élastiques.....	79
Tableau4.3 : Calcul des charges effectives $q(\Omega)$ ainsi que le volume $V(\Omega)$, et la multiplicité du transfert de charge des atomes.....	82

Introduction générale

À ce jour, le domaine d'application des matériaux à base de borate est très vaste et font l'objet de recherches approfondies et actives, que ce soit sur le plan théorique ou expérimental [1,2]. La raison de cet intérêt est directement associée à la nature inhérente de ces matériaux, ainsi qu'à leurs propriétés chimiques exceptionnelles [3,4].

En effet, selon les études [5,6] réalisées à l'aide du principe de la théorie des groupes anioniques [7], cette famille de matériaux présente de nombreux avantages. En effet, en raison de la grande différence entre les électronégativités des éléments dans la liaison B-O, ces matériaux sont transparents jusque dans les régions UV et même dans l'UV profond. En revanche, ces composés se cristallisent dans des centaines de structures différentes, ce qui ouvre de grandes possibilités de synthèse. Du point de vue de la chimie cristalline, dans de telles structures, les atomes de bore se présentent de manière équiprobable en coordination aussi bien trigonal que tétraédrique avec les atomes d'oxygène et les groupes hydroxyle dans les structures des cristaux et des verres [8], ce qui entraîne des changements dans le comportement chimique du cristal et de nombreuses propriétés optiques intéressantes.

En ce qui concerne l'application pratique, le seuil d'endommagement intrinsèque dans ces cristaux est très élevé en raison de la large bande interdite dans la structure électronique. En effet, ils sont excellents pour la conversion de fréquence du faisceau laser [8].

En plus, d'une bonne stabilité chimique et mécanique, les matériaux de borate ont une large gamme de transparence [8,9,10]. Parmi les matériaux à base de borate, on peut citer les verres cristallisés multifonctionnels transparents, qui sont largement utilisés en optoélectronique, dans les réseaux de télécommunications optiques [11], dispositifs photoniques, tels que les réseaux optiques et les guides d'ondes, et systèmes laser [12].

En utilisant une technique de cristallisation induite par laser et une technique de réaction à l'état solide, de nombreux matériaux borates tels que $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [13], $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [14] et $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [15] ont été transformés avec succès en verres transparents [16].

Ces études expérimentales proposent d'utiliser ces matériaux dans les domaines de l'UV et de l'UV profonds. Les mêmes expériences [13,15] révèlent que ces matériaux présentent de

nombreux avantages pour être utilisés dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs propriétés significatives de génération de seconde harmonique.

En particulier, leur large bande de transmission spectrale et d'adaptation de phase sont des propriétés fondamentales pour les applications dans le domaine des lasers, notamment dans les régions spectrales de l'UV profond, de l'IR lointain et même du THz.

En dopant les matériaux/verres de borate avec des éléments de terre rare, on peut modifier leurs propriétés optiques. Par exemple, lorsqu'il est dopé avec des ions de terres rares, le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ présente une luminescence et une stabilité thermique intéressantes [17].

La structure de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ contient des prismes trigonaux de SrO_6 , ce qui en fait un hôte approprié [17] pour les cations de grande taille. De plus, de bonnes émissions orange-rouge ont été montrées en le dopant avec des cations Eu^{3+} [18]. En outre, il peut également générer une lumière rougeâtre intense avec les cations Sm^{3+} [17].

D'un point de vue fondamental, l'organisation moléculaire des composés $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est très intéressante. Effectivement, la structure est composée de triangles BO_3 comme le composant central où les polyanions B-O sont répétés [19].

Ces caractéristiques structurelles accordent à $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ le plus haut degré de polymérisation polyédrique du B-O [20]. En plus, le Bi^{3+} contient une paire d'électrons stéréo-actifs solitaire, ce qui entraîne une distorsion structurelle d'un cation d^0 avec un effet de type Jahn-Teller de second ordre [21,22]. C'est pourquoi la recherche de cristaux de borate à large intervalle est d'une grande importance pour les applications UV-NLO.

Il est essentiel de procéder à une analyse électronique plus approfondie du composé en question. En utilisant un calcul de premier principe ainsi qu'une analyse topologique de la densité électronique [23], les auteurs de l'article [24] ont adopté un point de vue particulier pour étudier les moments dipolaires et quadripolaires de la densité électronique des monocristaux de $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et de $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Dans cette étude, le groupe anionique B_2O_5 a été étudié au niveau de la théorie de Bader des atomes dans les molécules [23].

Une attention particulière a été accordée aux liaisons asymétriques et à l'anisotropie du bassin atomique de cette unité.

A notre connaissance, aucune étude détaillée du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ n'a été rapportée dans la littérature. Il serait donc intéressant de réaliser des calculs théoriques afin d'obtenir une analyse cohérente de la liaison, des propriétés optiques linéaires et non linéaires de ce composé.

La méthode la plus efficace pour obtenir la valeur de la bande interdite est le potentiel d'échange-corrélation mBJ [25],

Des travaux récents ont mis en évidence la capacité de cette fonction simple à calculer à déterminer avec précision les bandes interdites de l'InSe ou du GaSe par rapport à l'expérience [26,27] ou à des méthodes plus avancées telles que HSE ou mBJ [27].

Dans le Chapitre suivant, nous décrivons brièvement le contexte de l'optique linéaire et non linéaire. Nous présentons ensuite l'état d'art du composé étudié dans le deuxième chapitre. Après nous passons à une brève description de la méthode de la fonctionnelle de la densité.

Nous rassemblons nos principaux résultats basés sur les calculs de la fonctionnelle de la densité dans le chapitre 4. Dans la première partie de cette section, nous traiterons des propriétés structurales, élastiques, électroniques et de liaison chimique de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Dans la deuxième partie, les propriétés optiques linéaires et non linéaires sont présentées pour le matériau $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Enfin, nous donnons nos principales conclusions et perspectives.

Bibliographie :

- [1] C.T. Chen, Y.C. Wu, R.K. Li, The relationship between the structural type of anionic group and SHG effect in boron-oxygen compounds, *Chin. Phys. Lett.* 2 (1985) 389e392.
- [2] A.B. Kuznetsov, D.M. Ezhov, K.A. Kokh, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, B. Uralbekov, A. Bolatov, V.A. Svetlichnyi, I.N. Lapin, E.A. Simonova, A.E. Kokh, Nonlinear optical crystals $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R^{1/4}Nd, Yb$), growth and properties, *J. Cryst. Growth* 519 (2019) 54e59.
- [3] V.V. Atuchin, T. Hasanov, V.G. Kesler, A.E. Kokh, L.D. Pokrovsky, Amorphization and chemical modification of b-BaB₂O₄ surface by polishing, *Opt. Mater.* 23 (1e2) (2003) 385e392.
- [4] V.V. Atuchin, V.G. Kesler, A.I. Zaitsev, M.S. Molokeev, A.S. Aleksandrovsky, A.A. Kuzubov, N.Y. Ignatova, Electronic structure of a-SrB₄O₇: experiment and theory, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (8) (2013) 085503.
- [5] N. Ye, W.R. Zeng, J. Jiang, B.C. Wu, C.T. Chen, B.H. Feng, X.L. Zhang, New nonlinear optical crystal K₂Al₂B₂O₇, *J. Opt. Soc. Am.* 17 (2000) 764e768.
- [6] J. Barbier, N. Penin, A. Denoyer, L.M. Cranswick, BaBiBO₄, a novel noncentrosymmetric borate oxide, *Solid State Sci.* 7 (2005) 10551061.
- [7] C. Chen, Y. Wu, R. Li, The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series, *Int. Rev. Phys. Chem.* 8 (1989) 65e91.
- [8] C. Chen, T. Sasaki, R. Li, Y. Wu, Z. Lin, Y. Mori, Z. Hu, J. Wang, S. Uda, M. Yoshimura, et al., *Nonlinear Optical Borate Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2012).
- [9] D.N. Nikogosyan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*, Springer, New York, NY, USA, (1999).
- [10] P. Becker, Borate materials in nonlinear optics, *Adv. Mater.* 10 (1998) 979e992.
- [11] S. Sen, Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major components in silicate glasses: a Nd LIII-edge and Al K-edge Xray absorption spectroscopic study, *J. Non-Cryst. Solids* 261 (2000) 226.

- [12] T. Inoue, X. Gao, K. Shinozaki, T. Honma, T. Komatsu, Laser patterning of nonlinear optical Bi₂ZnB₂O₇ crystal lines in glass, *Front. Mater.* 2 (2015) 42.
- [13] B. Shanmugavelu, V.V.R.K. Kumar, Crystallization kinetics and phase transformation of bismuth zinc borate glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012), 2891e1898,
- [14] K. Majhi, K.B. R Varma, Structural, dielectric and optical properties of CaBi₂B₂O₇ glasses and glass-nanocrystal composites, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2008) 494e499,
- [15] K. Majhi, K.B.R. Varma, Structural, dielectric and optical properties of transparent glasses and glass-ceramics of SrBi₂B₂O₇, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4543e4549,
- [16] V.P. Singh, H.S. Kushwaha, R. Vaish, Photocatalytic study on SrBi₂B₂O₇ (SrOBi₂O₃-B₂O₃) transparent glass ceramics, *Mater. Res. Bull.* 99 (2018) 453e459,
- [17] L. Wu, Y. Bai, L. Wu, H. Yi, Y. Kong, Y. Zhang, J. Xu, Sm³⁺ and Eu³⁺ co-doped SrBi₂B₂O₇: a red-emitting phosphor with improved thermal stability, *RSC Adv.* 7 (2017) 1146,
- [18] Z. Li, Q. Pian, L. Li, Y. Sun, S. Zheng, Luminescence properties of SrBi₂B₂O₇: Eu³⁺ orange-red phosphor, *Optik* 161 (2018) 38e43.
- [19] R.S. Bubnova, A.P. Shablinskii, S.N. Volkov, S.K. Filatov, M.G. Krzhizhanovskaya, V.L. Ugolkov, Crystal structures and thermal expansion of Sr_{1-x}Ba_xBi₂B₂O₇ solid solutions, *Glass Phys. Chem.* 42 (2016) 337e348.
- [20] R.S. Bubnova, S.K. Filatov, High-temperature borate crystal chemistry, *Z. Kristallogr.* 228 (2013) 395e428.
- [21] E.O. Chi, K.M. Ok, Y. Porter, P.S. Halasyamani, Na₂Te₃Mo₃O₁₆: a new molybdenum tellurite with second-harmonic generating and pyroelectric properties, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2070e2074.
- [22] R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, T.E. Albrecht-Schmitt, Structural modulation of molybdenyl iodate architectures by alkali metal cations in A₂MoO₃(IO₃) (A = 1/4 K, Rb, Cs): a facile Route to new polar materials with large SHG responses, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1951e1957.
- [23] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, (1990).

[24] 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 of $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_2$ ($\text{M}^{1/4}\text{Ca,Zn}$) compounds, *J. Appl. Phys.* 113 (2013), 083505.

[25] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

[26] J. Srour, M. Badawi, F.E.H. Hassan, A.V. Postnikov, Crystal structure and energy bands of (Ga/in)Se and Cu(in,Ga)Se₂ semiconductors in comparison, *Phys. Status Solidi B* 253 (8) (2016) 1472e1475.

[27] J. Srour, M. Badawi, F. El Haj Hassan, A. Postnikov, Comparative study of structural and electronic properties of GaSe and InSe polytypes, *J. Chem. Phys.* 149 (5) (2018), 054106.

Chapitre1

Introduction sur l'optique non linéaire

I.1 Introduction :

Ce chapitre a pour but de définir les principaux aspects de l'optique non linéaire qui est une branche de l'optique dans laquelle on étudie les phénomènes optiques qui ne peuvent pas être décrits par la théorie de l'optique linéaire. En optique linéaire, les propriétés optiques d'un matériau sont supposées être proportionnelles à l'intensité de la lumière incidente. Cependant, en optique non linéaire, cette relation linéaire est violée et les propriétés optiques du matériau dépendent non seulement de l'intensité de la lumière, mais également de sa fréquence et de sa polarisation.

Le phénomène de l'optique non linéaire (NLO) est couramment utilisé pour effectuer des conversions de fréquence de l'onde ou de faire interagir entre elles deux ondes par l'intermédiaire du matériau [1]. Ces propriétés très particulières ne peuvent apparaître qu'avec des ondes lumineuses de forte intensité. C'est pourquoi les expériences du N.L.O n'ont pu être réalisées qu'à partir des années 1960 grâce à l'apparition de la technologie des Lasers [2]. Les cristaux dans les optiques non linéaires (NLO) sont les matériaux clés pour le développement de la technologie de la science du laser car il n'y a presque que ce type de matériaux qui ont une fonction pour changer la fréquence du faisceau laser et le moduler en amplitude et en phase.

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne sont dus à l'interaction entre la lumière et la matière. Les interactions classiques telles que la diffusion, la réfraction et la réflexion se produisent dans le domaine de l'optique linéaire dont la transition de l'optique linéaire à l'optique non linéaire peut être obtenues en utilisant des matériaux optiques qui ont des propriétés non linéaires sachant qu'en optique linéaire, la relation entre la polarisation du matériau et le champ électrique appliqué est linéaire. Cependant, en optique non linéaire, cette relation est non linéaire, ce qui signifie que la polarisation dépend non seulement du champ électrique appliqué, mais également de sa puissance.

Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est directement proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Ceci n'est plus vérifié pour les fortes intensités lumineuses telles que celles produites par les lasers. Les propriétés optiques peuvent alors varier selon le

carré, le cube ou la puissance supérieure de l'intensité de l'onde incidente : c'est le domaine de l'optique non linéaire (NLO) [1]. Dans ce chapitre, nous décrivons certaines connaissances générales de l'optique non linéaire qui sont nécessaires après la lecture de ce manuscrit, et décrivons les propriétés optiques non linéaires en nous en tenant aux paramètres de deuxième ordre. Nous montrerons d'abord comment nous passons du domaine de l'optique linéaire au domaine de l'optique non linéaire en utilisant un modèle simplifié de milieux diélectriques, ce qui nous permettra d'introduire de nombreux concepts théoriques qui aideront à comprendre ce qui suit dans ce manuscrit. Puis, dans un deuxième temps, nous introduisons les concepts de polarisation macroscopique et microscopique, de susceptibilité magnétique et de phénomènes optiques non linéaires de second ordre, avec un accent particulier sur la génération de deuxième harmonique.

Lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique, il est susceptible de le modifier en créant une polarisation. Cette réponse du matériau à l'excitation peut dépendre du champ électrique de différentes façons. L'optique non linéaire (NLO) regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport à ce champ électrique c.-à-d. une réponse non proportionnelle au champ électrique.

Il a été développé un modèle de réponse d'un milieu matériel à l'aide d'un oscillateur d'harmonique forcée, pour rendre compte de la dispersion et de l'absorption des matériaux soumis à un faisceau lumineux. Donc ce modèle était un modèle linéaire qui est correcte dès lors que la puissance du faisceau lumineux est suffisamment faible. Mais, dès qu'on a inventé les lasers dans les années soixante on a pu atteindre des forces de champ électrique tellement intense que ce régime ne pouvait plus tenir donc c'est le domaine de l'optique non-linéaire.

Rappelons les limites du modèle linéaire : La polarisation $p(t) = \epsilon_0 \chi E(t)$

La polarisation est proportionnelle au champ électrique. Donc, on avait un oscillateur harmonique forcé proportionnel à l'élongation. Si on augmente la force du champ électrique et donc on va augmenter l'élongation et les deux atomes seront en contact. La réalité nous donne un oscillateur anharmonique c.-à-d. la polarisation en fonction du champ (E) ne va plus suivre une courbe linéaire mais une courbe non-linéaire.

Donc on pouvait construire un modèle d'oscillateur anharmonique classique pour rendre compte de ce comportement. On pouvait également faire un modèle quantique qui montrerait

effectivement pour des valeurs suffisantes du champ (E). Ici, on a une réponse non linéaire du système et pour toute la suite cette polarisation aura une variation non linéaire avec le champ (E), alors une conséquence non linéaire de la polarisation avec le champ (E). Si on soumet le système à un champ sinusoïdal on voit que la polarisation ne va pas être sinusoïdale par exemple pour des valeurs négatives du champ (E) quand la polarisation sera moins importante et bien on va avoir un signal qui va être asymétrique, donc la molécule sera plus facile à polariser dans un sens ou dans l'autre [3].

Génération harmonique :

Alors si on soumet le système à un champ (E) sinusoïdal

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

On sait que la polarisation ne sera pas de la forme $P(t) = f(E(t))$ sinusoïdale, mais va être une fonction non linéaire du champ électrique appliqué. Alors cette fonction non-linéaire peut s'écrire sous la forme d'une somme de cos ($n\omega t$) :

$$p(t) = \sum_n p^{(n)} \cos(n\omega t) \quad (1.1)$$

Donc finalement la polarisation va contenir non seulement la fréquence fondamentale (ω), mais également des harmoniques de la fréquence fondamentale ($2\omega, 3\omega \dots$).

On a une polarisation qui oscille au cours du temps et bien il va y avoir un champ rayonné qui est donné par l'expression mathématique suivant

$$\varepsilon_R(r, t) \propto -z \frac{\partial P(r, t)}{\partial t} \quad (1.2)$$

On aura une onde émise à la fréquence : $\omega \rightarrow 2\omega$

Cette onde a une fréquence 2 fois plus grande c.-à-d. d'une longueur d'onde 2 fois plus petite que la longueur d'onde incidente. Par exemple, si on excite le matériau avec du 800 nm et bien on va avoir en sortie du 400nm. Ce qui correspond à l'expérience de doublage de fréquence, alors on pourra également avoir 3ω [2].

1.2 Addition et différence de fréquences (SFG), (DFG) :

Dans l'optique non linéaire, l'addition et la différence de fréquences sont des phénomènes importants qui résultent de la réponse non linéaire des matériaux optiques. Ces effets sont utilisés

pour des applications telles que la génération de lumière laser de haute fréquence et la conversion de fréquence optique.

L'addition de fréquence, également appelée mélange de fréquence, est un processus dans lequel deux ondes optiques de fréquences différentes sont combinées dans un matériau non linéaire pour produire une troisième onde de fréquence différente. Ce processus est basé sur le phénomène de modulation de phase, où l'amplitude de la polarisation du matériau est modulée à une fréquence qui est la somme des fréquences des ondes optiques initiales. L'onde résultante peut être de fréquence supérieure ou inférieure à celle des ondes initiales [4].

La différence de fréquence, également appelée mélange de fréquences de deuxième ordre, est un processus dans lequel deux ondes optiques de fréquences différentes sont également combinées dans un matériau non linéaire pour produire une troisième onde de fréquence différente. Dans ce processus, l'onde résultante a une fréquence qui est égale à la différence de fréquences entre les ondes initiales. Ce processus est basé sur le phénomène de génération de seconde harmonique, où l'amplitude de la polarisation du matériau est modulée à une fréquence qui est deux fois la fréquence de l'onde optique initiale.

Dans notre travail, nous nous intéressons au doublage de fréquence qui est le 1^{er} effet de l'optique non linéaire (l'O.N.L). Ce phénomène a été observé seulement un an après l'invention du laser, le doublage de fréquence et encore appelé génération de seconde harmonique (GSH) ; est un processus non linéaire dans lequel une onde électromagnétique de fréquence ω est convertie en une onde de fréquence 2ω dans un matériau non linéaire. Ce processus est utilisé dans de nombreuses applications, telles que, la génération de lumière laser verte pour l'imagerie médicale et l'affichage de vidéos. Aussi le doublage de fréquence est un exemple d'effet non linéaire de second ordre, où la réponse du matériau est proportionnelle à la puissance de l'onde incidente. Dans ce processus, deux photons à la fréquence ω interagissent avec le matériau pour produire un photon à la fréquence 2ω . Ce processus est possible car le matériau possède une polarisabilité non linéaire qui est modulée à la fréquence de l'onde incidente. Finalement le doublage de fréquence peut être réalisé avec différents types de matériaux non linéaires, tels que les cristaux optiques, les fibres optiques et les gaz. Les cristaux non linéaires sont les plus couramment utilisés en raison de leurs propriétés optiques uniques, notamment leur grande polarisabilité non linéaire et leur transparence dans certaines régions du spectre optique [5].

En 1^{er} lieu nous allons passer en revue les différents processus N.L du 2eme ordre.

Nous allons donc nous intéresser au terme N.L d'ordre 2 c-à-d ce qui résulte de la polarisation :

Terme quadratique :

$$P^{(2)}(\partial) = \epsilon x^{(2)} E (t)^2 \quad (2.1)$$

$P^2(t)$ est proportionnelle au carré du champ électrique

$$P = x^{(1)}.E + x^{(2)}.EE + x^{(3)}.EEE + \dots \quad (2.2)$$

Pour pouvoir voir ces différents effets, on va supposer qu'on a dans notre matériau la superposition de deux ondes planes monochromatiques de fréquence ω_1 et ω_2 [5].

$$E (t) = \left(\frac{\epsilon_1 e^{-i\omega_1 t} + \epsilon_1^* e^{i\omega_1 t}}{2} + \frac{\epsilon_2 e^{-i\omega_2 t} + \epsilon_2^* e^{i\omega_2 t}}{2} \right) \quad (2.3)$$

Et donc on va regarder le terme qui résulte de l'élevation au carré du champ électrique.

$$E^2(t) = \left(\frac{\epsilon_1 e^{-i\omega_1 t} + \epsilon_1^* e^{i\omega_1 t}}{2} + \frac{\epsilon_2 e^{-i\omega_2 t} + \epsilon_2^* e^{i\omega_2 t}}{2} \right)^2 \quad (2.4)$$

Ce terme : $\frac{\epsilon_1^2 e^{-i2\omega_1 t}}{4} \rightarrow$ C'est une polarisation qui va osciller à la fréquence double à la 2nd harmonique \rightarrow Un processus de doublage de fréquence SHG

Cette polarisation va rayonner un champ électrique à la même fréquence et donc à la fréquence $2\omega_1$.

$\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{2} e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} \rightarrow$ Processus d'addition de fréquence S.F.G

$\epsilon_1 e^{-i\omega_1 t} \epsilon_2^* e^{i\omega_2 t} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2^*}{2} e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \rightarrow$ processus différence de fréquence D.F.G

Donc on a trois types de fréquence quand on mélange 2 types de champ monochromatique

$$\cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \cos(\vec{k}_2 \cdot \vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}}{2} \cdot \frac{e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}}{2} \quad (2.5)$$

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \frac{1}{4} (e^{i(k_1+k_2)r} + e^{i(k_1-k_2)r} + c.c)$$

Pour illustrer ce phénomène de différence de fréquence, on peut faire une parenthèse on considère le phénomène de moiré qui se produit quand on superpose deux grilles périodiques qui

ont exactement la même période, ils se sont déplacés l'une à l'autre selon la position des deux grilles soit l'obscurité totale soit lorsque les deux grilles sont en opposition de phase (voir figure 1.1).

La période de battement diminue quand $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ est plus grand, on peut l'interpréter comme un phénomène de différence de fréquence (voir figures 1.2 et 1.3) [3].

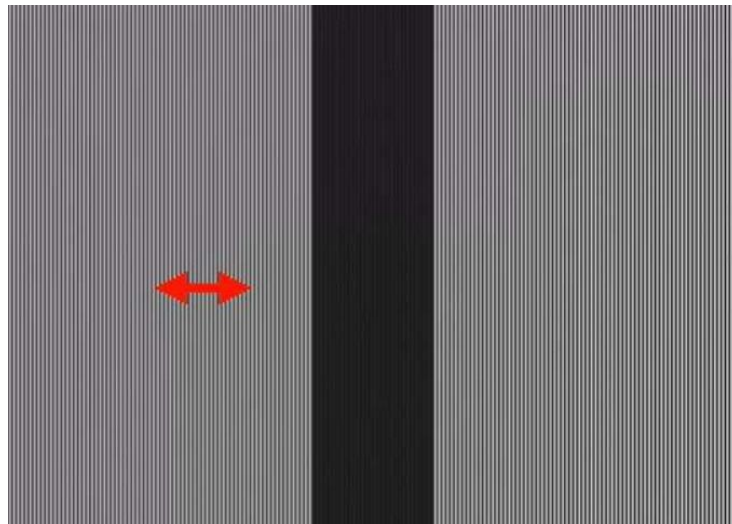


Figure1.1 : Moiré et différence de fréquences 1(spatiales).

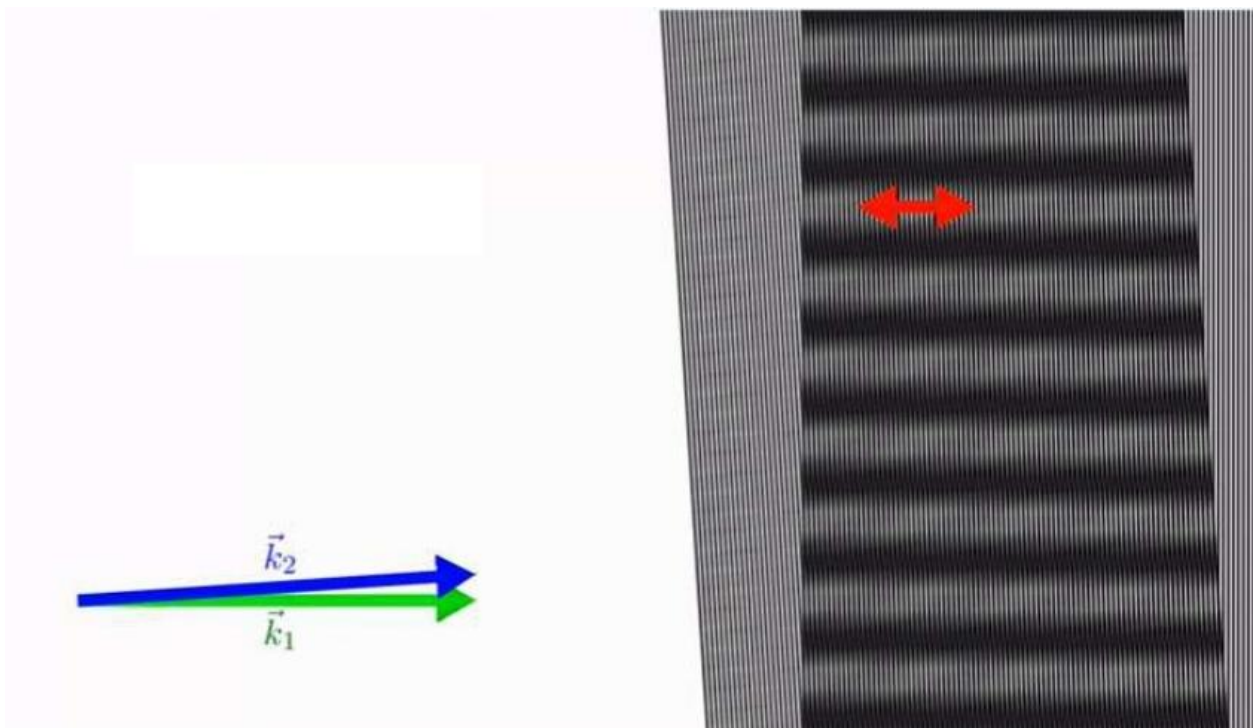


Figure1.2 : Moiré et différence de fréquences 2 (spatiales).

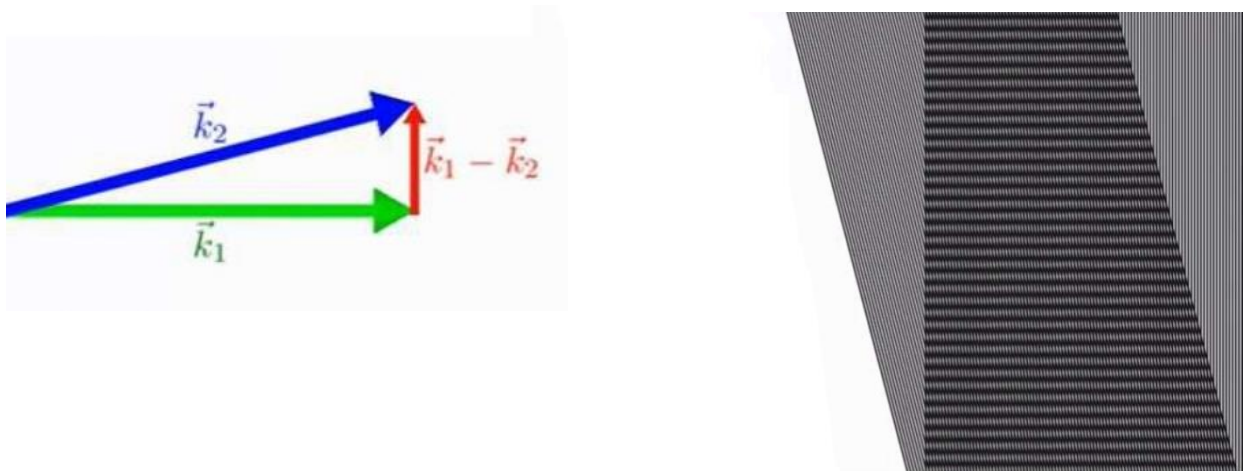


Figure 1.3 : Moiré et différence de fréquences 3 (spatiales).

Si on considère la 1^{re} composante de Fourier des deux grilles on va avoir un

$$\cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \cdot \cos(\vec{k}_2 \cdot \vec{r})$$

Le signal qui passe à travers ces deux grilles est égal au produit des 2 cos qu'on va interpréter de la manière suivante :

$$\frac{e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}}{2} \cdot \frac{e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}}}{2} \rightarrow \frac{1}{4} (e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} + e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} + c.c) \quad (2.6)$$

(Plus $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$ est grand plus la période de battement spatiale est petite)

Processus non-linéaires du deuxième ordre

Addition de fréquences : $\omega_1 + \omega_2 \rightarrow \omega = \omega_1 + \omega_2$

Différence de fréquences : $\omega_1 - \omega_2 \rightarrow \omega = \omega_1 - \omega_2$

Doublage de fréquences : $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$

Redressement optique : $\omega - \omega \rightarrow 0$

Effet électro-optique : $\omega + 0 \rightarrow \omega$

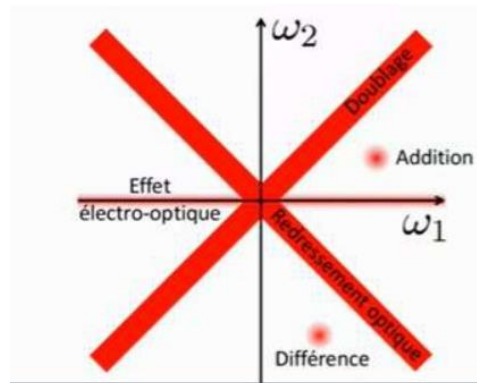


Figure1.4 : représentation des différents processus non linéaire du second ordre.

1.3 Doublage de fréquence ou GSH

L'optique N.L du 2eme ordre donne lieu à des processus comme l'addition et la différence de fréquence. Ce chapitre porte sur le cas particulier du doublage de fréquences, ou génération de seconde harmonique, qui est un processus non linéaire important dans l'optique non linéaire. Il permet de convertir une onde électromagnétique de fréquence ω en une onde de fréquence 2ω dans un matériau non linéaire. Ce processus est utilisé dans de nombreuses applications, et peut être réalisé avec différents types de matériaux non linéaires. On introduira notamment la notion d'accord de phase, qui peut être obtenu par exemple à l'aide d'un matériau biréfringent. On suppose que le champ engendré reste de faible amplitude.

Première observation expérimentale de ce phénomène de génération de seconde harmonique (voir figure (1.5)) :

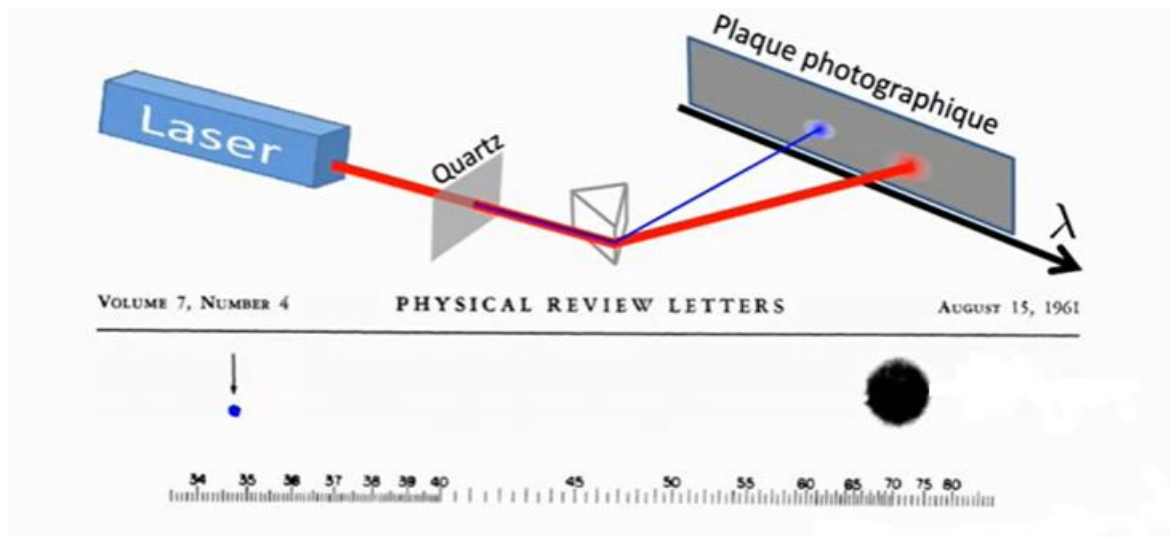
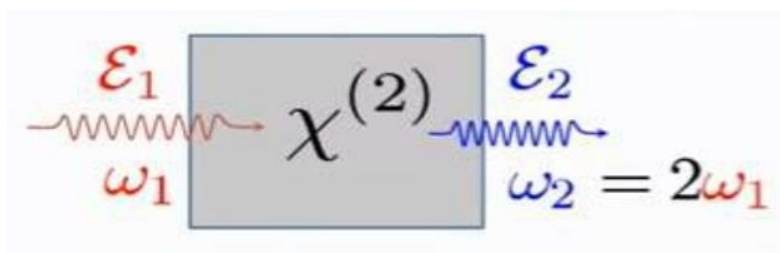


Figure 1.5 : Une reproduction directe de la première plaque dans laquelle il y avait une indication de seconde harmonique. L'échelle de longueur d'onde est en unités de 100\AA . La flèche à 3472\AA indique la petite image mais dense produite par la seconde harmonique. L'image du faisceau primaire à 6945\AA est très grande en raison de la diffraction [6].

Equation de propagation en régime de faible conversion



$$\varepsilon_1(z) = A_1(z)e^{ik_1z}$$

$$\varepsilon_2(z) = A_2(z)e^{ik_2z}$$

$$A_1 \ll A_2$$

Comme on a le champ $\varepsilon_2(z)$ négligeable, donc on a la polarisation non linéaire du second ordre en fonction de ε_1 avec A_1 indépendant de z :

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_1^*}{2} \right)^2 = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(2)}}{4} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_1^{*2} + 2\varepsilon_1 \varepsilon_1^*) \quad \varepsilon_1^* = \frac{p^{(2)} + p^{(2)*}}{2} \quad (3.1)$$

$$P^{(2)} = \frac{\varepsilon_0 \chi^{(2)}}{2} \varepsilon_1^2 \rightarrow A_1^2 e^{i2k_1z} \quad (3.2)$$

Dans le cas d'une onde plane monochromatique on a :

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\omega_2}{2n_2\epsilon_0c} p_2(z) \exp(-ik_2z) = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}}{4n_2c} A_1^2 \exp(-i(k_2 - 2k_1)z) \quad (3.3)$$

avec $\omega_2 = 2\omega_1$, on a finalement : $k_2 = n_2 \frac{\omega_2}{c} \quad 2k_1 = n_1 \frac{2\omega_1}{c}$

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = (n_2 - n_1) \frac{\omega_2}{c}$$

Ce qui implique que $(n_2 - n_1) > 0$ et $\Delta k \neq 0$: ce terme est un terme de désaccord de phase qui est non nul, il provient du fait que dans le matériau on va avoir d'une part la polarisation induite qui va se propager avec un vecteur d'onde $2k_1$ puisque, la polarisation induite est le carré du champ incident qui se propage avec le vecteur d'onde k_1 par contre le champ rayonné à la fréquence ω_2 va se propager tout au long du matériau à sa fréquence ω_2 et donc avec un vecteur d'onde k_2 finalement il y aura une différence de phase entre les deux termes qui en résulte des conséquences importantes.

Avant de considérer le terme de désaccord de phase, considérons le cas simple ou $\Delta k = 0$.

3.1 Cas où l'accord de phase est réalisé : $\Delta k = 0$

L'accord de phase est un phénomène dans l'optique non linéaire qui se produit lorsque deux ondes électromagnétiques de fréquences différentes se propagent dans un matériau non linéaire. Pendant la propagation, les deux ondes interfèrent et modifient les propriétés optiques du matériau. Cette interaction conduit à une variation de la phase optique de chaque onde, qui peut devenir cohérente lorsque les fréquences des deux ondes sont ajustées pour être égales.

Plus précisément, l'accord de phase se produit lorsque deux ondes électromagnétiques de fréquences ω_1 et ω_2 sont envoyées simultanément dans un matériau non linéaire, créant une onde résultante de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Si la fréquence ω_3 est ajustée pour correspondre à une résonance du matériau, les ondes incidentes peuvent se coupler de manière constructive pour produire une amplification de l'onde résultante.

L'accord de phase peut être utilisé pour générer des ondes optiques de haute puissance et de haute fréquence. Par exemple, les lasers à solide dopé à l'yttrium-aluminium-grenat (YAG) sont capables de produire des ondes laser de haute fréquence en utilisant l'accord de phase pour doubler la fréquence de la lumière laser. De même, les cristaux non linéaires sont souvent utilisés pour produire des ondes optiques à des fréquences plus élevées en exploitant l'accord de phase [7].

Indices supposés indentiques ($n_1 = n_2$): $\Delta k = k_2 - 2k_1 = 0$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\omega_2 x^{(2)}}{4n_2 c} A_1^2 \exp(-i\Delta k z) \quad (3.4) \quad \text{puisque } \Delta k = 0 \quad \text{l'équation de propagation se simplifie}$$

$$\text{et deviens : } A_2(z) = \frac{i\omega_2 x^{(2)}}{4n_2 c} A_1^2 z \quad (3.5)$$

D'après l'équation (3.5) on aura une variation du module de $A_2(z)$ qui sera linéaire avec (z) (voir figure (1.6a) et si j'élève au carré le module de $A_2(z)$ on aura une variation parabolique (voir figure 1.6b).



Figure1.6 (a,b) : variation du module de $A_2(z)$ en fonction de (z) sur la gauche et variation du carré du module $A_2(z)$ en fonction de (z^2) sur la droite.

On en conclut deux propriétés :

La génération de seconde harmonique est un effet non-linéaire c-à-d que :

- La densité de puissance produite varie comme le carré de la densité de puissance incidente.

La génération de seconde harmonique est un processus cohérent c-à-d que :

- La puissance produite varie comme le carré de l'épaisseur du cristal.

Considérons maintenant le cas où l'accord de phase n'est pas réalisé $\Delta \mathbf{k} \neq \mathbf{0}$.

3.2 Cas ou l'accord de phase n'est pas réalisé : $\Delta k \neq 0$

L'équation de propagation est :

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{i\omega_2 x^{(2)}}{4n_2 c} A_1^2 \exp(-i\Delta k z) \quad (3.6)$$

Avec :
$$\Delta k = (n_2 - n_1) \frac{\omega_2}{c} > 0 \quad (3.7)$$

(On s'attend maintenant à être dans un matériau où $n_2 > n_1$ c-à-d un matériau transparent avec une dispersion normale et donc $\Delta k > 0$)

On a représenté en bas un échantillon en gris avec dedans le champ fondamental, qui oscille à la fréquence ω_1 et qui est supposé connue voir figure (1.7b), et dans le plan complexe à gauche on a représenté d'une part le point noir qui correspond au terme source donc au terme de droite de l'équation (3.6) ; en $Z=0$ tous ce qu'on a ici est réel et on a le facteur i qui est imaginaire pur et le point bleu correspond à $A_2(z)$.

La flèche bleue correspond au taux de variation de cette grandeur complexe et donc évidemment cette flèche va pointer dans la direction du point correspondant au terme source [7].

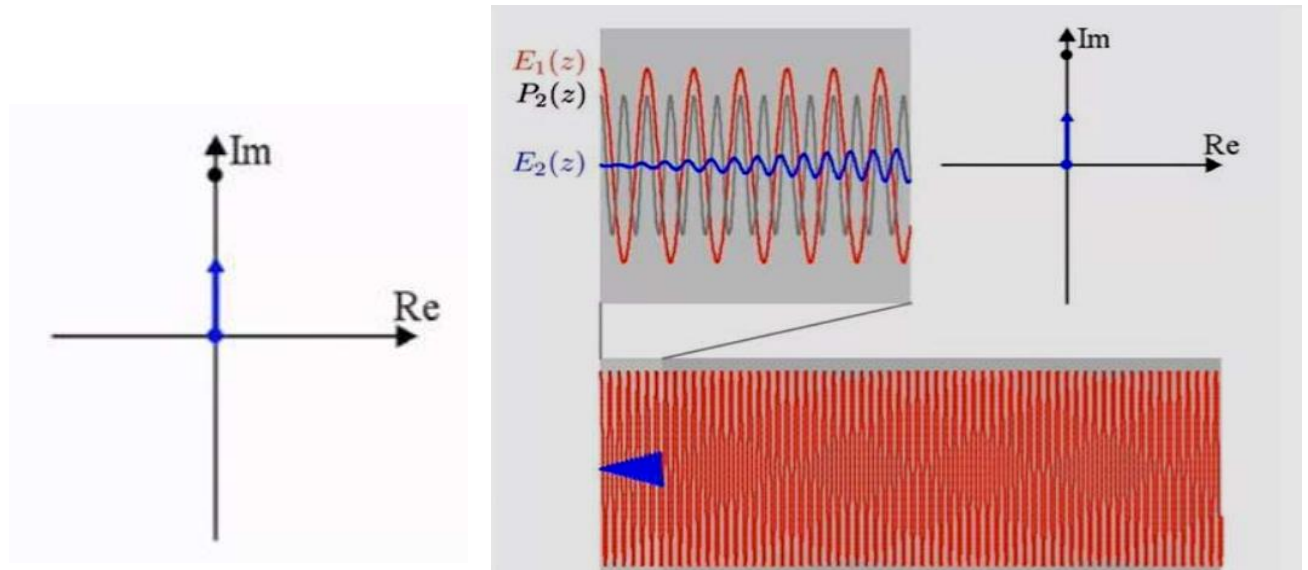


Figure 1.7 (a, b): a. Représentation du plan complexe sur la gauche (le point noir est le terme source et la flèche bleu est le taux de variation de la grandeur complexe).

b. Image correspondante à l'évolution du champ $E_1(z)$ à la fréquence ω_1 , la polarisation induite $P_2(z)$ à la fréquence 2ω ainsi que le champ rayonné $E_2(z)$ au voisinage de $z=0$, sur la droite.

Donc, pour de faibles valeurs de Z et bien même si Δk est à priori non nul, on va pouvoir négliger ici la variation Z ($e^{i\Delta kz}$), et on aura une variation linéaire d' A_2 avec Z qui induit une croissance linéaire de l'enveloppe du champ doublé puisque $\frac{dA_2}{dz}$ sera une constante, alors si on regarde en zoomant ce qui se passe dans cette 1^{re} tranche de l'échantillon. Le champ $E_1(Z)$ va osciller à la fréquence ω_1 dans l'espace. Il va osciller à la longueur d'onde correspondant au faisceau fondamental, la polarisation induite est à la fréquence 2ω et qui aura une période d'oscillation deux fois plus petite et cette polarisation non-linéaire va rayonner un champ électrique $E_2(Z)$ qui croît linéairement avec Z . ce dernier est en retard de phase de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la polarisation qui va induire ce champ au voisinage de $z=0$.

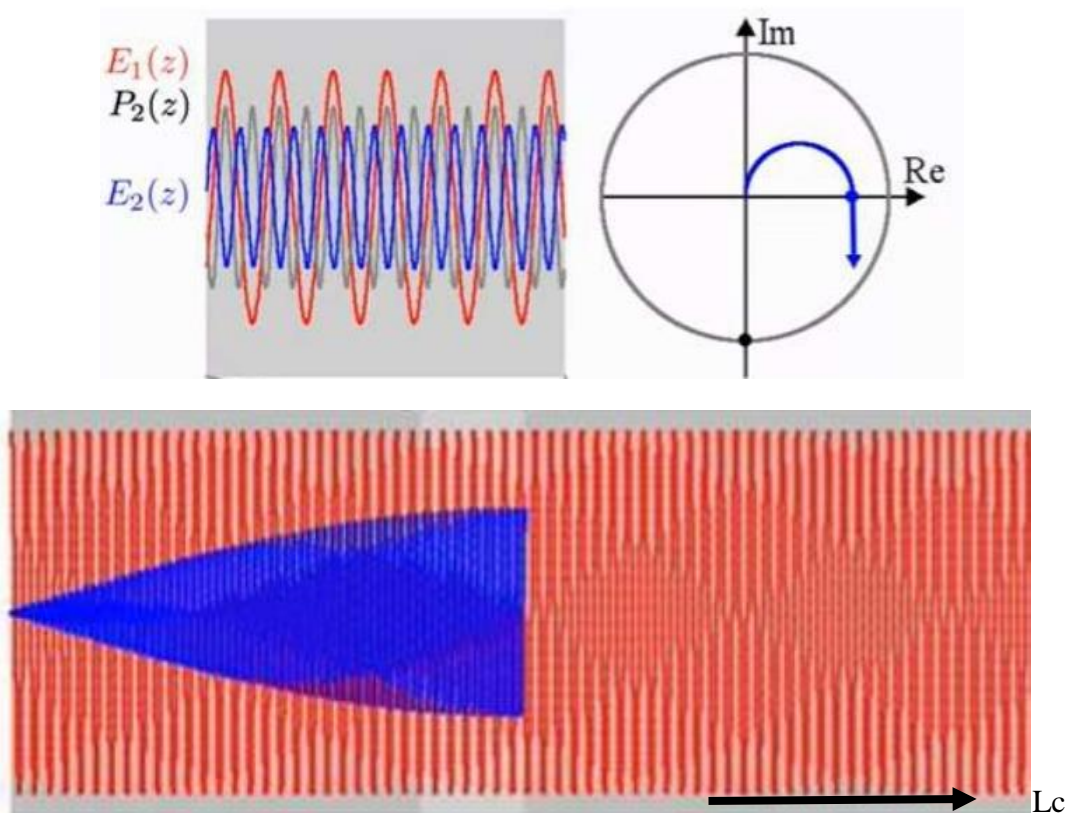


Figure1.8 : image correspondante des champs ainsi que la polarisation au voisinage de la longueur de cohérence.

Mais si on se déplace dans l'échantillon ce qui va se passe, le terme source va en fait se déplacer sur un cercle puisqu'on a $\exp(-i\Delta kz)$ le module est constant mais la phase va varier avec z comme $\Delta k > 0$ et bien le point noir va se déplacer dans le sens indirecte donc la flèche va continuellement changer de direction à cause de ça le champ ne va pas augmenter aussi vite que au fur et à mesure qu'on se déplace dans l'échantillon la phase du terme source va changer et donc la

direction dont laquelle le point se déplace et ça pour effet d'incurver la variation de l'enveloppe qui n'est plus linéaire et si je continue je vais aller jusqu'à un point très particulier qu'on appelle la longueur de cohérence $lc = \frac{\pi}{\Delta k} C$ est le point Z tel que $\Delta k \cdot lc = \pi$

On aura $e^{-i\pi} = -1$, à partir de ce point le taux de variation de la grandeur complexe A_2 est exactement à l'opposé de ce qu'on avait au début. De ce point-là, on va commencer à défaire tout le travail de la construction qu'on a faite dans la 1^{re} partie de l'échantillon. On atteint un maximum de l'enveloppe du champ induit, et si on continue à se déplacer dans l'échantillon ; le point noir va continuer sa trajectoire sur le cercle. Le point bleu, cependant, à A_2 va incurver sa trajectoire pour finalement revenir au point de départ. Et au bout de deux fois la longueur de cohérence, arrivé à un champ doublé exactement égale à zéro.

Ici, le champ rayonné bleu au lieu d'être en retard de quadrature par rapport à la polarisation incidente, on voit qu'il est en avance de quadrature. C'est exactement qu'il ne faut pas et quand on dit le champ rayonné il va être en opposition de phase par rapport au champ rayonné en ce point-là. Qui lui, va être, en retard de phase de $\frac{\pi}{2}$, donc il va être exactement en opposition de phase par rapport au champ représenté en bleu.

Pour écrire la fonction mathématique qui correspond à ce phénomène, il suffit pour cela, d'intégrer la fonction $e^{(-i\Delta k z)}$ ce qui est montré dans les équations suivantes :

Cas où l'accord de phase n'est pas réalisé : $\Delta k \neq 0$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{I\omega_2 X^{(2)}}{4n_2 c} A_1^2 \exp(-i\Delta k z) \quad (3.8)$$

$$\Delta k = (n_2 - n_1) \frac{\omega_2}{c} > 0 \quad (3.9)$$

Longueur de cohérence :

$$lc = \frac{\pi}{\Delta k}$$

$$A_2(z) = \frac{I\omega_2 X^{(2)}}{4n_2 c} A_1^2 \frac{e^{-i\Delta k z} - 1}{-i\Delta k} = \frac{I\omega_2 X^{(2)}}{2n_2 c \Delta k} e^{-i\frac{\Delta k z}{2}} A_1^2 \sin \frac{\Delta k z}{2} \quad (3.10)$$

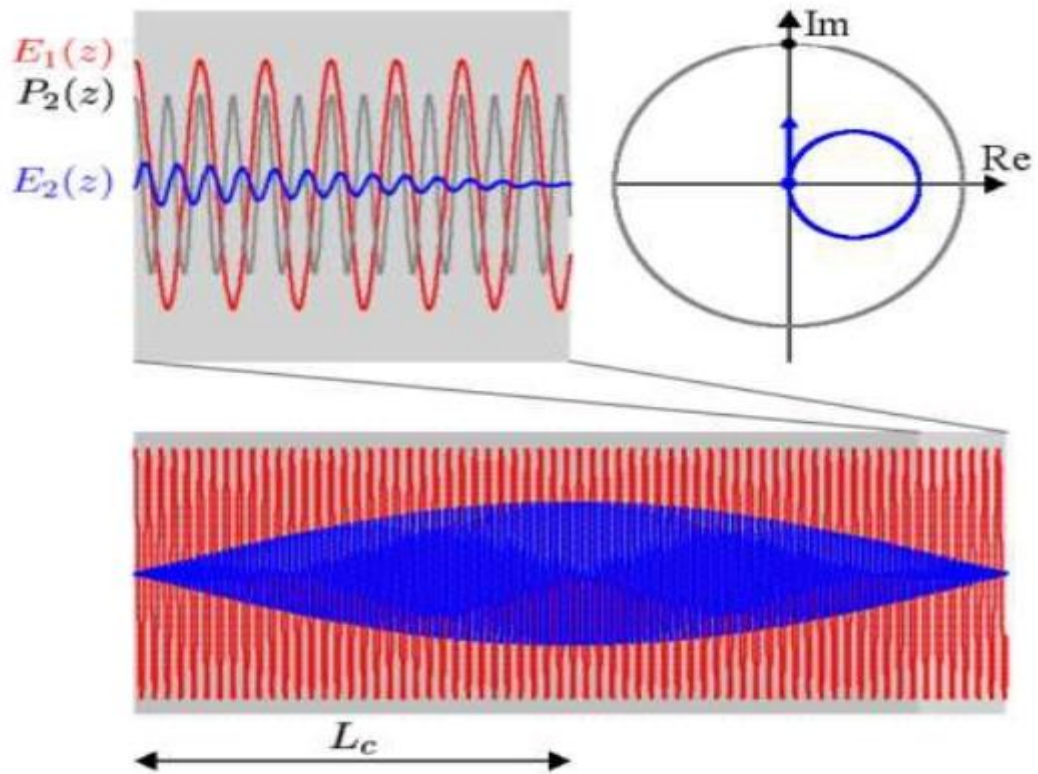


Figure 1.9: image correspondante à la représentation des champs ainsi que la polarisation arrivant au point de départ c.-à-d. au bout de deux fois la longueur de cohérence.

En résumé

Avec un accord de phase ($\Delta k = 0$)

$$A_2(l) = \frac{i\omega_2 x(2)}{4n_2c} A_1^2 l \quad (3.11)$$

Sans un accord de phase ($\Delta k \neq 0$)

$$A_2(l) = \frac{i\omega_2 x(2)e^{-i\frac{\Delta k l}{2}}}{2n_2c\Delta k} A_1^2 \sin\frac{\Delta k l}{2} \quad (3.12)$$

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = (n_2 - n_1) \frac{\omega_2}{c} \quad (3.13)$$

$$lc = \frac{\pi}{\Delta k}$$

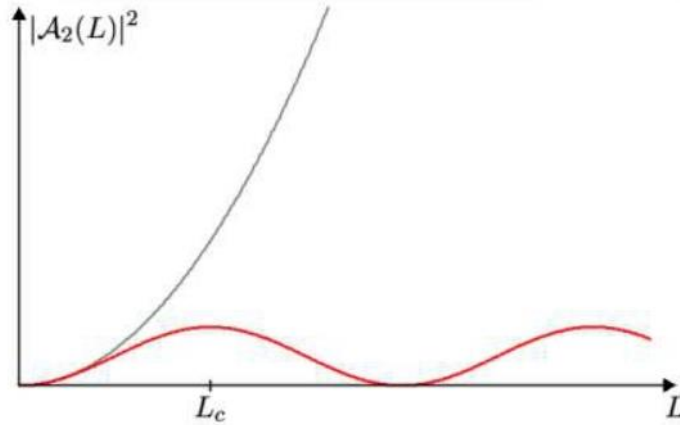


Figure 1.10 : représentation du cas de l'accord de phase ($\Delta k = 0$) en bleue, et le cas de sans accord de phase ($\Delta k \neq 0$) en rouge.

Finalement:

A présent, $\Delta k \neq 0$ ce qui est évidemment pas très favorable pour engendrer beaucoup de SGH. Donc, tout notre effort va être dirigé vers l'augmentation de la longueur de cohérence pour que le champ qu'on va produire de cette manière-là soit le plus proche possible du cas idéal et idéalement on va souhaiter que la longueur de cohérence soit infinie c-à-d qu'on ait une valeur de $\Delta k = 0$ donc il y a diverse manière d'y parvenir par exemple la méthode d'accord de phase par biréfringence qui utilise les cristaux anisotrope mais pour cela nous devons effectuer quelque rappels dans le milieu anisotrope [6].

1.4 Propagation linéaire dans un milieu anisotrope :

Nous allons effectuer quelque rappel sur l'optique linéaire dans le milieu anisotrope, car ces matériaux seront un des moyens qu'on dispose pour réaliser la condition d'accord de phase. Donc, On va prendre la composante :

$$p_i = \varepsilon_{0} x_{ij} E_j \quad (4.1)$$

On va utiliser un repaire qui va diagonaliser la matrice $x_{ij}(\omega)$ 3×3 x_{ij} , est une matrice symétrique réelle et on va choisir un système homogène de trois équations si on écrit le déterminant de ce système [5] :

$$\Delta \vec{E} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (4.2)$$

$$-k^2 \vec{E}(\vec{k}, \omega) + \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k}, \omega)) + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{k}, \omega) = -\mu_0 \omega^2 \vec{P}(\vec{k}, \omega) \quad (4.3)$$

$$(-k^2 \delta_{ij} + k_i k_j + \frac{\omega^2}{c^2} (\delta_{ij} + \chi_{ij}(\omega))) E_i(k, \omega) = 0 \quad (4.4)$$

$n_j^2 \delta_{ij}$

$$\begin{vmatrix} -k_y^2 - k_z^2 + \frac{n^2 \omega^2}{c^2} & k_x k_y & k_x k_z \\ k_x k_y & -k_y^2 - k_z^2 + \frac{n^2 \omega^2}{c^2} & k_z k_y \\ k_x k_z & k_z k_y & -k_y^2 - k_z^2 + \frac{n^2 \omega^2}{c^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.5)$$

On obtient deux valeurs possibles de $k = \|\vec{k}\|$ et donc de l'indice de réfraction n pour chaque direction du vecteur unitaire \vec{s} porté par \vec{k} finalement on va obtenir les surfaces des indices qui est un ensemble de deux surfaces dont la forme dépendra du matériau considéré et donc des valeurs de n_x^2 , n_y^2 et de n_z^2 .

4.1 Différents types de matériaux :

On donne le vecteur de déplacement électrique :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

De (4.6) on obtient les différents cas possibles :

1-Matériau isotrope $n_x = n_y = n_z = n$

2-Matériau biréfringent uniaxe $n_x = n_y = n_o; n_z = n_e$

n_o est l'indice **ordinaire**

n_e est l'indice **extraordinaire**

Z est l'axe optique.

$n_e > n_o$ matériau uniaxe positif.

$n_e < n_o$ matériau uniaxe négatif.

3-Matériau biréfringent biaxe

$$n_x \neq n_y \neq n_z$$

Considérons le cas des matériaux uniaxe qui sont ceux qu'on va utiliser pour réaliser la condition d'accord de phase dans ce qui suit.

4.2 Surface des indices dans un matériau uniaxe :

Dans ce cas-là, on a un vecteur de déplacement \vec{D} qui est sous la forme de l'action d'une matrice diagonale sur le vecteur colonne \vec{E} mais on a la particularité que les deux premiers éléments n_x^2 et n_y^2 sont identiques et sont égaux à n_o^2 comme le montre l'équation (4.7) :

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Donc on va chercher à quoi ressemble la surface des indices dans un tel matériau.

Pour cela, on considère l'axe (z) du matériau et le vecteur d'onde \vec{k} qui va faire un angle θ avec l'axe (z), ce qu'il faut remarquer tout d'abord qu'il existe toujours une solution qu'on va appeler Onde Ordinaire voire figure (1.11).

Onde ordinaire ($E_z = 0$) (le champ est entièrement dans le plan {x,y}).

Dans ce cas :

$$\vec{D} = \epsilon_0 n_o^2 \vec{E} \quad (4.8)$$

$\vec{K} \cdot \vec{D} = 0 \rightarrow \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$ et donc le champ électrique sera transverse comme dans un matériau uniaxe ce qui implique :
 $n = n_o$

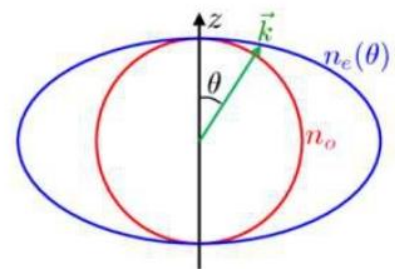


Figure1.11 : cas d'un matériau uniaxe positif.

Le deuxième cas celui de l'onde extraordinaire qui correspond à la solution où le champ électrique est dans le plan $\{\vec{u}_z, \vec{k}\}$ qui induit cette solution :

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (4.9)$$

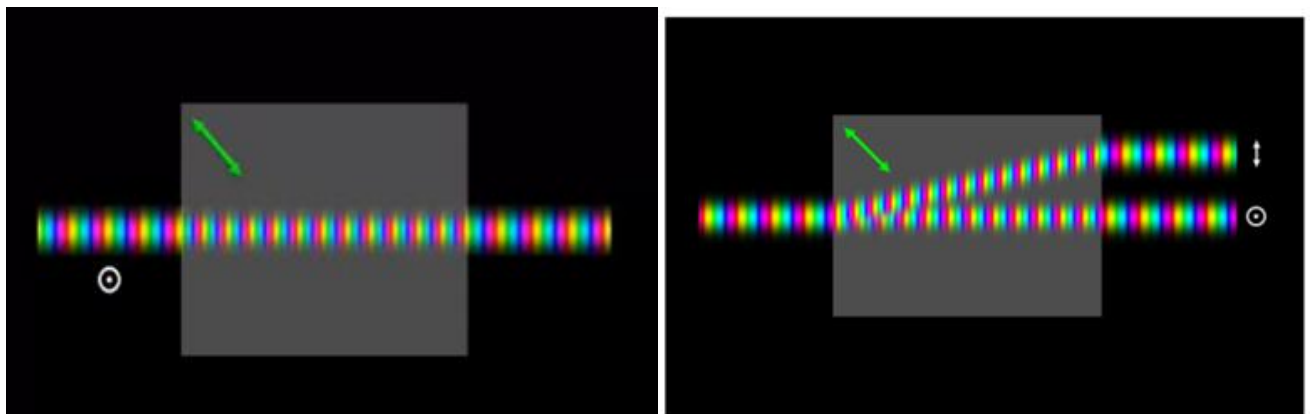
Qui donne une ellipse de révolution autour de l'axe Z quand (voir figure (1.11)) :

quand: $\theta = 0 \rightarrow n_o = n_e^2(\theta) \quad n_e > n_o$ Matériau uniaxe positif.

quand: $\theta = \frac{\pi}{2} \rightarrow \frac{1}{n_e^2} \rightarrow n_e^2(\theta) = n_e$.

On va voir maintenant lorsque on envoie un faisceau lumineux sur un tel matériau uniaxe (voir figure (1.12)).

Double réfraction (walkoff)



Angle de double réfraction

Figure 1.12 : Double réfraction (walkoff).

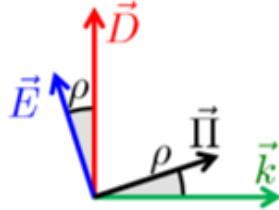
Cas où le faisceau est polarisé perpendiculairement au plan de la figure (1.12). Donc, perpendiculaire à l'axe optique en couleur verte. Le cas de l'onde ordinaire et donc le faisceau se propage comme un matériau isotrope, simplement, on remarque les plans d'onde sont plus serrés à l'intérieur du matériau qu'à l'extérieur. Cela est dû au fait, qu'on a un indice de réfraction et une longueur d'onde dans le matériau plus petite.

- Maintenant, pour le cas de l'onde extraordinaire, on va observer un phénomène assez étonnant qui est que le faisceau va se déplacer en crabe à l'intérieur du matériau les plans d'ondes, et reste perpendiculaire au vecteur \vec{k} . mais le faisceau se propage en travers parce qu'on sait que $\vec{k} \cdot \vec{D} = \vec{0}$. Cependant, c'est pas le même pour le champ électrique vecteur de Poynting qui va porter le vecteur du faisceau lumineux et donc le vecteur qui va nous montrer dans quelle direction va se propager le vecteur lumineux (voir figure 1.13).

- si on oriente l'axe optique dans la direction où $\theta = \frac{\pi}{2}$, le nombre de walkoff sera nul est la propagation selon le vecteur \vec{k} sera donner par :

L'angle de double réfraction :

$$\tan \rho = \frac{n_e^2(\theta)}{2} \sin(2\theta) \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) \quad (4.10)$$



Vecteur de Poynting : $\vec{\Pi} = \vec{E} \times \vec{H}$.

Figure 1.13 : représentation du vecteur de Poynting.

4.3 Accord de phase par biréfringence :

Nous allons maintenant voir comment la biréfringence des matériaux anisotropes va nous permettre de réaliser la condition d'accord de phase.

Considérons l'exemple d'un cristal non linéaire BBO (Beta Borate de Barium) qui est un cristal biréfringent uniaxe négatif.

Supposons qu'on envoie un faisceau fondamental de fréquence ω dans ce cristal non linéaire et qu'on cherche à produire de la seconde harmonique à la fréquence 2ω (voir figure 1.14), la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, ce dernier va augmenter avec la fréquence et donc va diminuer avec la longueur d'onde ce qui implique l'indice de réfraction à la fréquence ω d'une longueur d'onde $0.8 \mu m$ ne sera pas égale à celui de la fréquence 2ω (on aura un désaccord des indices) ce qui va finalement donner $\Delta k \neq 0$ (voir figure 1.14). Le BBO est un cristal non linéaire biréfringent et donc on a également un indice extraordinaire (qui est représenté en bleu) et en haut l'indice ordinaire (représenté en rouge), tel qu'il est représenté dans la figure (1.14) l'indice extraordinaire est encore loin de la valeur souhaitée mais ce qui est important c'est que cette dernière se trouve entre les deux sans oublier

qu'on a un matériau uniaxe négatif, si on a un angle θ entre le vecteur d'onde et l'axe optique du cristal et bien on a vu qu'on avait que l'onde extraordinaire obéit à la relation suivante (4.11):

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2\theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_e^2} \quad (4.11)$$

Et qui va être intermédiaire entre l'indice ordinaire et extraordinaire donc θ varie de 0 à $\frac{\pi}{2}$.

Pour :

$\theta = 0 \rightarrow o. o$ (onde ordinaire)

$\theta = \frac{\pi}{2} \rightarrow o. e$ (onde extraordinaire)

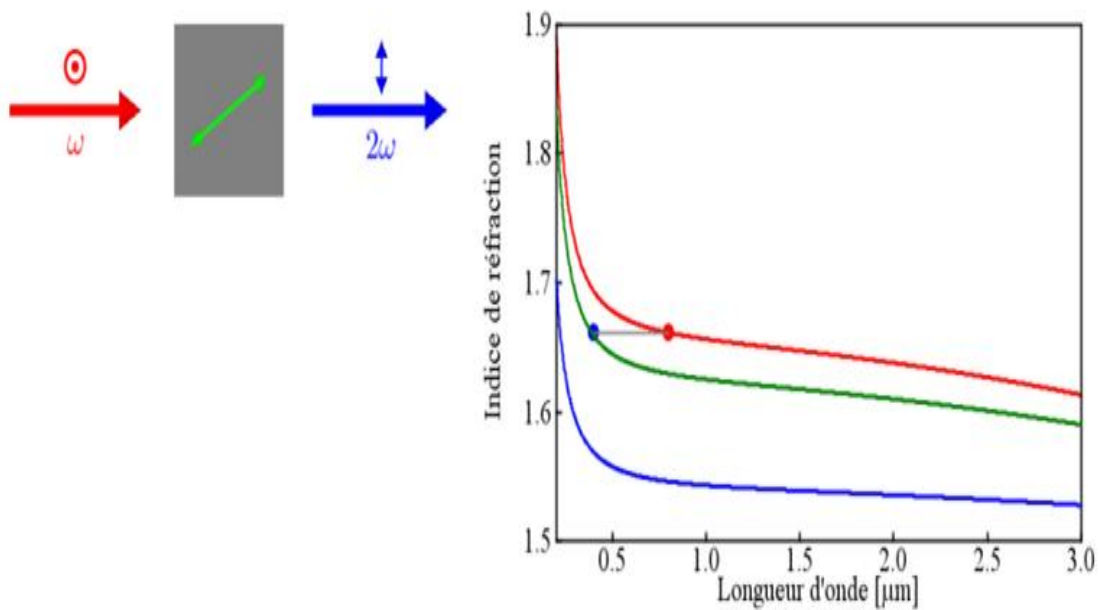


Figure 1.14 : accord de phase par biréfringence dans le cas du cristal BBO (Beta Borate de Barium).

En rouge l'onde ordinaire et en bleu l'onde extraordinaire.

Pour réaliser la condition d'accord de phase, il faut rajuster l'angle Θ pour que la courbe de $n_e^2(\Theta)$ corresponde exactement à la valeur souhaitée à la fréquence 2ω .

Si on change la longueur d'onde il va falloir ajuster la valeur de Θ (voir figure 1.14).

En pratique, pour réaliser cette condition d'accord de la phase, on n'a pas moyen de trouver l'axe optique à l'intérieur du cristal. Donc, ce qu'il faudrait c'est si on souhaite faire du doublage de fréquence pour certaine longueur d'onde par exemple $0.8\mu\text{m}$. Ici, on va devoir calculer l'angle d'accord de phase et demander au fabricant du cristal de tailler le cristal avec des faces orientées tel que l'axe optique face l'angle souhaiter pour un faisceau en incidence normale. Donc, évidemment il faut calculer la valeur de l'angle de l'accord de phase pour la longueur souhaiter [4]. Ce qui est donné dans les équations suivante :

$n_e(\Theta, 2\omega) = n_o(\omega)$ (Condition d'accord de phase pour un matériau uniaxe négatif).

$$\frac{1}{n_e^2(\Theta)} = \frac{\cos^2\Theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\Theta}{n_e^2} \quad (4.12)$$

L'équation (4.12) devient :

$$\frac{1}{n_o(\omega)^2} = \frac{1}{n_o^2} + \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2}\right) \sin^2(\Theta) \quad \text{À la fréquence } 2\omega . \quad (4.13)$$

Ce qui implique l'expression de l'angle d'accord de phase :

$$\Theta = \arcsin \sqrt{\frac{\frac{1}{n_o^2(\omega)} - \frac{1}{n_o^2}}{\frac{1}{n_e^2(2\omega)} - \frac{1}{n_o^2(2\omega)}}} \quad (4.14)$$

Dans le cas du BBO, l'angle d'accord de phase en fonction de la longueur d'onde est représenté dans la figure suivante (1.15) :

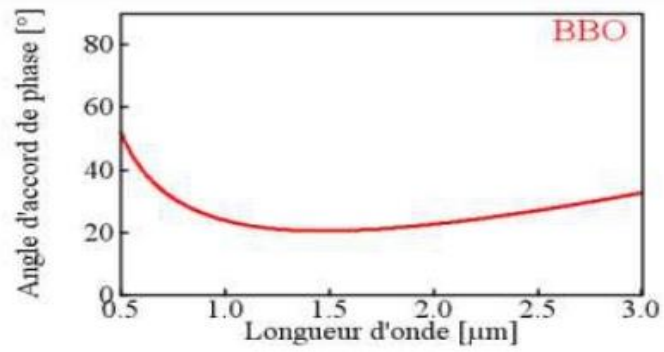


Figure 1.15: la variation de l'angle d'accord de phase en fonction de la longueur d'onde.

Finalement pour varier l'angle θ avec une grande plage de variation sans être gêné, il y a possibilité d'utiliser un cristal de géométrie cylindrique ou sphérique comme représentée dans cette figure (1.16) [8].

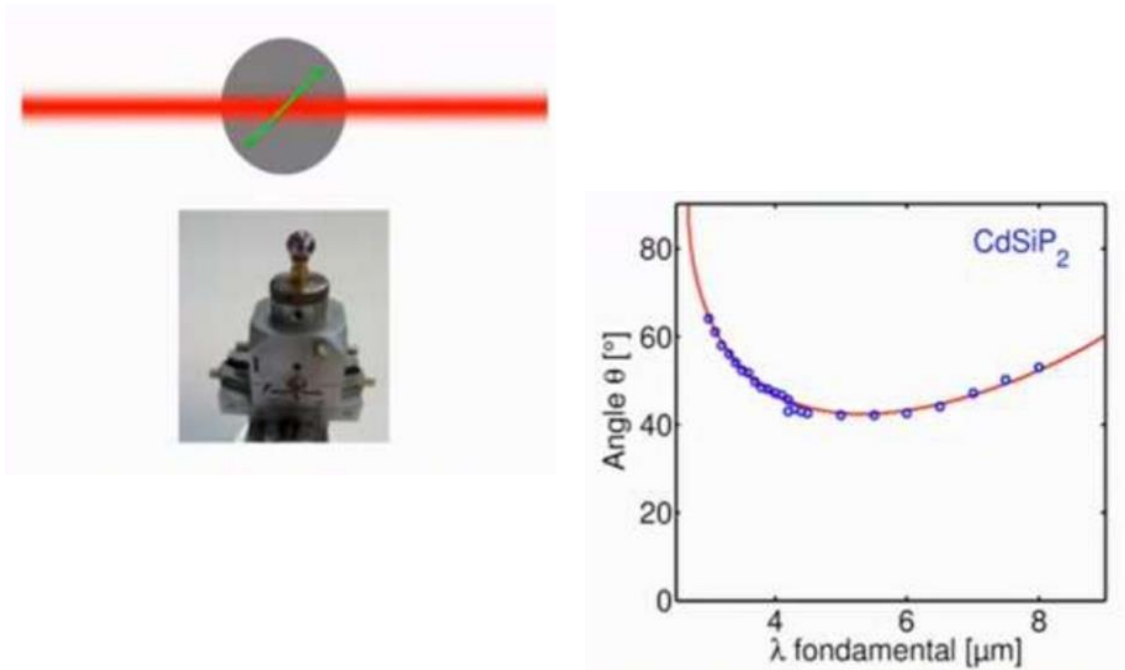
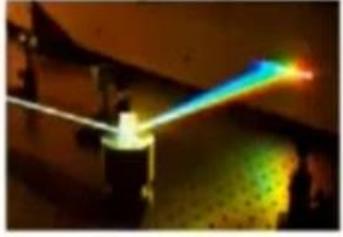




Figure 1.16 : Utilisation d'un cristal sphérique. Cas du cristal CdSiP₂.

En conclusion :

$X^{(1)}$	Optique linéaire	Dispersion Absorption	
$X^{(2)}$	Optique non- linéaire Quadratique	Doublage de fréquence	
$X^{(3)}$	Optique non- linéaire Du troisième Ordre	Effet kerr optique	

Dans le chapitre suivant nous allons faire une description détaillée sur notre composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, c-à-d l'état d'art du matériau utilisé dans notre travail qui est un cristal non linéaire prometteur pour les applications en optique non linéaire.

Bibliographies

- [1] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer, p. 417, (2013).
- [2] R. Demur. Apport de l'optique non linéaire à l'imagerie infrarouge pour la détection de cibles à longue distance. Physique [physics]. Sorbonne Université, (2018).
- [3] M.C. Volpe. Étude des comportements anharmoniques et non linéaires des vibrations des noyaux atomiques. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université de Caen, (1997).
- [4] Jackson, A. G.; Ohmer, M. C.; LeClair, S. R. Infrared Phys. Technol. (1997), 38, 233–244.
- [5] J.Roussel cours de mécanique classique, (2014).
- [6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. %. Peters, and G. Weinreich GENERATION OF OPTICAL HARMONICS, The Harrison M. Randall Laboratory of Physics, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan (Received July 21, (1961).
- [7] M. Joffre. Optique non linéaire en régime continu et femtoseconde.Ecole polytechnique CNRS, INSERM, (2014).
- [8] B.Boulangier, J.P.Fève, B. Menaert, G. Manier, US Patent- JDS Uniphase, US 6,882,465 B1 (2005).

Chapitre2

Etat d'art du composé SrBi₂B₂O₇

2.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on va faire une description approfondie de notre composé SrBi₂B₂O₇ qui est un matériau cristallin non-centrosymétrique qui présente des propriétés optiques et diélectriques intéressantes. Ce matériau peut être préparé sous forme de verre ou de vitrocéramique, ce qui permet d'élargir sa gamme d'applications.

2.2 Description du composé :

Dans notre travail, on va utiliser le Strontium. Ce dernier est un élément chimique de numéro atomique 38, de symbole Sr. Le strontium est aussi un alcalino-terreux. Il est mou, malléable, gris jaune. Au contact avec l'air, il forme ainsi un film d'oxyde protecteur. Il s'enflamme et brûle facilement dans l'air et réagit avec l'eau [1]. Dans ce qui suit on présente quelques paramètres qui le décrivent dans le tableau (2.1) :

Tableau 2.1 : paramètre de l'élément chimique le Strontium.

Symbole	Sr
Numéro CAS	7440-24-6
Masse atomique	87.62 u
Configuration électronique	[Kr] 5s ²
Point de fusion	777°C
Numéro atomique	38
Electrons par couche	2, 8, 18, 8, 2

D'un autre côté, le Bismuth est un élément chimique de numéro atomique 83, de symbole Bi. C'est le cinquième et dernier élément du groupe des pnictogènes. Il est toxique mais moins que le plomb qu'il tend donc à remplacer pour certains usages, et ce n'est pas un oligo-élément : il n'a aucun rôle physiologique connu. Certains de ses paramètres sont dans le tableau (2.2) :

Tableau 2.2 : paramètre de l'élément chimique le Bismuth.

Symbole	Bi
Numéro CAS	7440-69-9
Point de fusion	271.4°C
Masse atomique	208.9804 u

Numéro atomique	83
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³

Le Bore est un élément chimique de numéro atomique 5, de symbole B. C'est la tête de file du groupe 13 du tableau périodique. Il fait partie, avec le lithium et le béryllium, des quelques éléments légers absents des principaux processus de nucléosynthèse. On donne quelques-uns de ses paramètres dans le tableau (2.3) :

Tableau 2.3 : paramètre de l'élément chimique le Bore.

Symbole	B
Numéro CAS	7440-42-8
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ¹
Numéro atomique	5
Masse atomique	10.811 u
Electronégativité	2.04
Electrons par couche	2,3

L'Oxygène est un élément chimique de numéro atomique 8, de symbole O. C'est la tête de file du groupe des chalcogènes, souvent appelé groupe de l'oxygène. Dans ce qui suit, on donne quelques paramètres dans le tableau (2.4):

Tableau 2.4 : paramètre de l'élément chimique l'Oxygène.

Symbole	O
Masse atomique	15.999 u
Numéro atomique	8
Configuration électronique	[He]2s ² 2p ⁴
Numéro CAS	7782-44-7
Electrons par couche	2,6
Electronégativité	3.44

Ayant présenté les différentes configurations atomiques, nous allons maintenant entamer le composé sujet de notre travail, néanmoins le SrBi₂B₂O₇.Ce dernier est un cristal appartenant au groupe spatial hexagonal P6₃/m.

Dans la figure suivante on a représenté la structure du composé titre (voir figure 2.1).

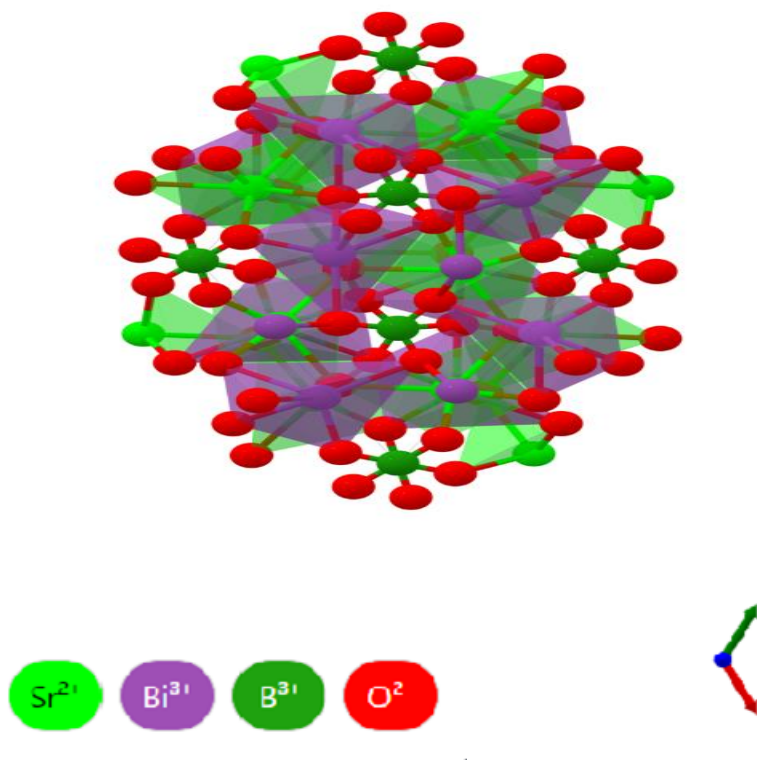


Figure 2.1 : Structure du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Comme le montre la figure (2.1) :

Le Sr^{2+} est lié dans une géométrie à 8 coordonnées à huit atomes de O^{2-} . Les distances entre les liaisons Sr-O varient de 2.56 Å à 2.73 Å.

Il existe aussi trois sites B^{3+} non équivalents, dont le premier est lié dans une géométrie plane triangulaire triatomique O^{2-} équivalente. Toutes ses longueurs de liaison (B-O) sont de 1,38 Å. Ensuite, un deuxième site B^{3+} se combine avec trois atomes équivalents O^{2-} dans une géométrie plane triangulaire. Toutes les longueurs de liaison (B-O) ont une longueur de 1,40 Å, et enfin, le troisième site de cette dernière est lié à trois atomes équivalents O^{2-} dans une géométrie plane triangulaire. Toutes les longueurs de liaison (B-O) sont de 1,38 Å [1].

Ce dernier, Bi^{3+} est lié dans une géométrie à 7 coordonnées à sept atomes d' O^{2-} . Les distances des liaisons Bi-O varient de 2.18 Å à 2.94 Å. Il y a quatre sites O^{2-} non équivalents. En première position, O^{2-} est lié dans une géométrie distordue à liaison simple à un Sr^{2+} , un B^{3+} , et **trois atomes** Bi^{3+} équivalents. En deuxième position, O^{2-} est lié dans une géométrie de liaison simple distordue à un Sr^{2+} , un B^{3+} , et **deux atomes** Bi^{3+} équivalents. Dans le troisième site O^{2-} est lié dans une géométrie à 4 coordonnées à deux atomes équivalents de Sr^{2+} et **deux atomes**

équivalents de Bi^{3+} . Enfin, en quatrième position, O^{2-} est lié dans une géométrie distordue à liaison simple à un atome de Sr^{2+} , un atome de B^{3+} , et **un atome** de Bi^{3+} [1,2].

Parmi ses caractéristiques le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un cristal non centrosymétrique, c'est-à-dire un cristal qui ne possède pas un centre de symétrie dans son centre. Cela signifie que si un plan de réflexion est tracé à travers le centre du cristal, les atomes situés de part et d'autre de ce plan ne sont pas exactement symétriques. En d'autres termes, la distribution spatiale des charges électriques dans le cristal n'est pas symétrique par rapport à un point central. Cette asymétrie peut conduire à des propriétés optiques non linéaires, telles que la génération de fréquences ou l'effet Kerr. Les cristaux non centrosymétriques sont largement utilisés en optique non linéaire car ils permettent la génération de nouvelles fréquences optiques à partir de la conversion de fréquence ou de la combinaison de fréquences. Cela est possible grâce à l'interaction entre la lumière et les charges électriques asymétriques du cristal, qui conduit à une réponse non linéaire de la polarisation du matériau. Parmi les exemples de cristaux non centrosymétriques couramment utilisés en optique non linéaire, on peut citer le KTP (phosphate de titane de potassium), le BBO (borate de baryum de bismuth), le LBO (borate de lithium de baryum), le KDP (phosphate de potassium de deutérium) et le PPLN (niobate de lithium de phosphate). Ce qui nous ramène au fait qu'il présente des propriétés optiques et diélectriques intéressantes. Ce matériau peut être préparé sous forme de verre ou de vitrocéramique, ce qui permet d'élargir sa gamme d'applications [3].

2.3 Structure du cristal

La structure de notre composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ appartient au groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ avec une énergie de la surface égale à 0.010 eV/atom, une largeur de bande interdite équivalente à 2.65 eV et une énergie de formation estimée à 2.506eV/atom [2].

On commence par présenter les paramètres du réseau.

3.1 Paramètres du réseau :

Dans le tableau suivant, on donne les différents paramètres du réseau de notre composé titre :

Tableau 2.5: paramètre du réseau du composé.

A	9.22 Å°
B	9.22 Å°
C	13.25 Å°

α	90.00 °
β	90.00 °
γ	120.00 °
Volume	975.91 A ³

Ensuite, on passe aux positions atomiques de ce dernier, c'est-à-dire de notre composé.

3.2 Positions atomiques :

Dans le tableau qui suit(tableau(2.6)), nous citons les positions atomiques de Wyckoff du composé SrBi₂B₂O₇ :

Tableau 2.6 : Les positions atomiques de Wyckoff du composé SrBi₂B₂O₇.

Wyckoff	Elément	X	Y	Z
4 ^e	B	0	0	0.383481
4f	B	1/3	2/3	0.865879
4f	B	1/3	2/3	0.084961
6h	Sr	0.045892	0.68413	¼
6h	O	0.653752	0.037881	¾
12i	Bi	0.67412	0.642966	0.408454
12i	O	0.11679	0.947588	0.882751
12i	O	0.804671	0.30937	0.914489

Enfin, on décrit la symétrie dans laquelle appartient le composé de notre étude.

3.3 Symétrie :

La symétrie des groupes ponctuels est la symétrie des propriétés macroscopiques des cristaux, en particulier leur forme externe. Le matériau étudié est le **système cristallin hexagonal**, qui est l'un des sept principaux systèmes cristallins et un avec le système cristallin trigonal dans le système cristallin hexagonal. Les systèmes et les familles sont étroitement liés et souvent confondus, mais ils ne sont pas identiques. Tout cristal hexagonal possède un axe de rotation ou d'inversion : 6 ou 6⁻ [4].

Le système cristallin hexagonal se compose de 7 groupes ponctuels, qui sont tous des groupes spatiaux basés sur le réseau hexagonal. Le centre d'inversion joue un rôle particulier dans toutes les symétries : toutes les propriétés physiques d'un cristal centrosymétrique (en particulier les phénomènes de diffraction qu'il produit) sont représentées par des fonctions paires. Nous regroupons donc tous les groupes ponctuels caractérisés uniquement par la présence de centres d'inversion dans une même classe de Laüe. Ils sont au nombre de 11, notés selon le signe du groupe ponctuel centrosymétrique qu'ils représentent. Notre composé appartient au groupe ponctuel 6/m et au groupe d'espace P6₃/m [4].

Le nombre d'atomes du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est égal à 72, d'une densité de charge 6.53 g.cm^{-3} avec une dimension 3D. Ses états d'oxydation possibles sont comme suit : O^{2-} , B^{3+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} [3]. Les substrats suivants sont suggérés comme étant compatibles avec ce matériau sur la base de leurs paramètres de réseau et de la zone coïncidente minimale (MCIA) en utilisant la méthode de A. Zur et TC.McGill et sur la base des énergies élastiques, lorsque les constantes élastiques sont disponibles (voir figure 2.2). Le matériau actuel est considéré comme étant le film déposé sur le substrat [1].

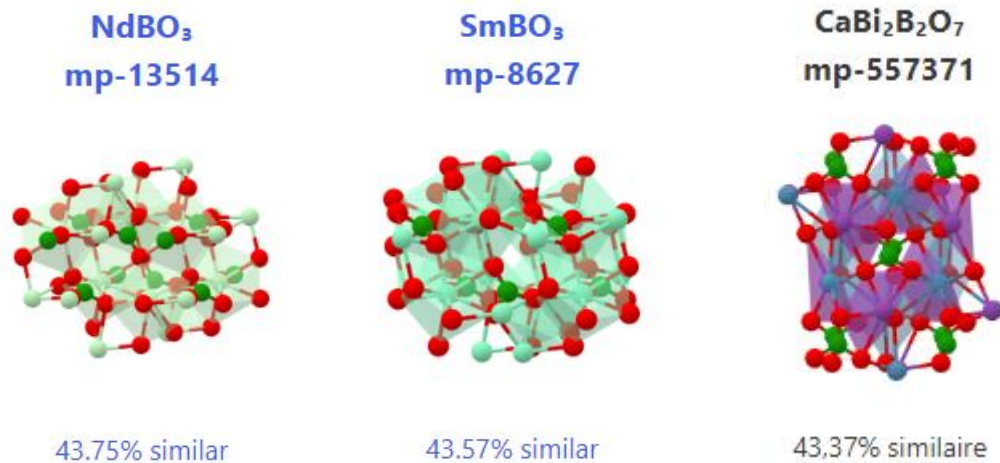


Figure 2.2 : représentation des substrats qui sont suggérés comme étant compatibles avec notre matériau [2].

Exemple de représentation des polyèdres et des layers (couches) d'un composé cristallin :

Dans ce qui suit, on va voir dans la figure (2.3) la structure du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dans laquelle il y a représentation des polyèdres et des layers (couches) de ce dernier. Pour cela on va donner une brève définition des polyèdres et des layers.

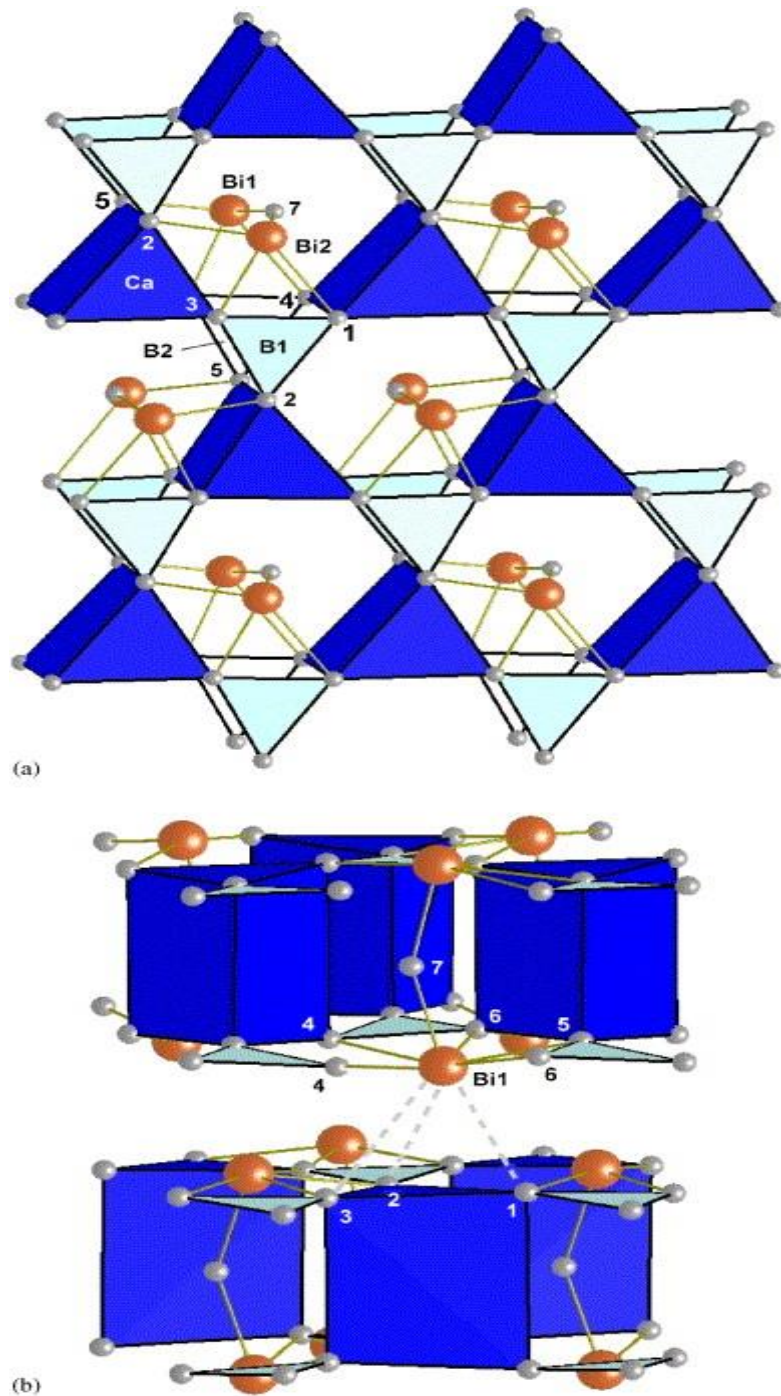


Figure2.3 : Présentation de la structure du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dans deux directions différentes.[2]

Définition d'un polyèdre :

Un polyèdre est une figure géométrique tridimensionnelle composée de plans qui sont des polygones, d'arêtes qui sont des segments de ligne reliant des sommets et de sommets qui sont des points où les arêtes se croisent. Un polyèdre est un objet solide sans trous ni courbure.

Définitions des layers (couches) :

En cristallographie, le terme « layer » fait référence à un arrangement spécifique d'atomes ou de groupes d'atomes dans une structure cristalline. Les couches sont des plans bidimensionnels qui se répètent périodiquement dans les trois dimensions de l'espace pour former une structure cristalline tridimensionnelle.

Un layer peut-être constituée d'atomes d'un seul élément chimique ou d'atomes de plusieurs éléments chimiques disposés de manière ordonnée. La disposition exacte des atomes dans une couche peut varier en fonction de la structure cristalline et du type de matériau.

Les couches peuvent être classées selon leur composition et leur organisation. Par exemple, les couches de certains matériaux sont constituées de feuillets atomiques planaires, ce qui est le cas des structures en graphite. Les couches peuvent également être constituées de motifs atomiques complexes, tels que ceux constitués de polyèdres dans des structures de silicate [5].

Description de la structure du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$:

L'étude des couches d'une structure cristalline est importante pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux et pour l'identification et la classification des minéraux et des cristaux. Le composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un exemple de composé cristallin qui présente des polyèdres dans sa structure. Voici une introduction aux polyèdres présents dans ce composé :

1. Polyèdre de coordination autour des atomes (Ca) : Les atomes de calcium sont entourés par des polyèdres de coordination octaédriques, ou chaque atome de Calcium est lié à huit atomes d'Oxygène (O). Chaque atome d'Oxygène partage deux liaisons avec les atomes de Calcium voisins, formant ainsi un réseau tridimensionnel.
2. Polyèdre de coordination autour des atomes Bismuth (Bi) : Les atomes de bismuth sont également entourés par des polyèdres de coordination octaédriques, où chaque atome de

bismuth est lié à huit atomes d'oxygène. Les polyèdres de bismuth sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène partagés, formant ainsi une structure en réseau.

- 3 Polyèdres de coordination autour des atomes de Bore (B) : Les atomes de Bore forment des polyèdres de coordination tétraédriques, ou chaque atome de Bore est lié à quatre atomes d'Oxygène. Les polyèdres de Bore sont reliés entre eux par des atomes d'Oxygène partagés, contribuant à la structure cristalline globale

Dans la structure du composé $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, ces différents types de polyèdres sont agencés de manière ordonnée et répétitive, formant un réseau cristallin tridimensionnel. Cette organisation des polyèdres donne au composé ses propriétés structurales et influe sur ses propriétés physiques et chimiques [6].

2.4 Propriétés de luminescences de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$:

4.1 Propriétés de la longueur d'onde :

Le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ qui est un cristal composé de : strontium (Sr), de Bismuth (Bi), de Bore (B) et d'Oxygène (O). De plus, il appartient à la famille des borates et présente des propriétés optiques intéressantes [4].

La longueur d'onde est définie comme une mesure de la distance entre deux crêtes successives ou deux creux successifs dans une onde électromagnétique. Les propriétés de cette dernière peuvent être décrites comme suit :

1. La longueur d'onde de la lumière absorbée : Le composé de notre étude absorbe la lumière dans la région du spectre visible et dans l'ultraviolet proche. La longueur d'onde de la lumière absorbée dépend de la transition électronique qui se produit dans le matériau.
2. La longueur d'onde de la lumière émise : Ce dernier peut aussi émettre de la lumière lorsqu'il est excité par une source de lumière externe. La longueur d'onde de la lumière dépend également de la transition électronique qui se produit dans le matériau.
3. L'indice de réfraction : l'indice de réfraction mesure la vitesse de la lumière dans un matériau et dépend de la longueur d'onde de la lumière. Le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ a un indice de réfraction élevé dans le visible et l'ultraviolet proche, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications optiques.

4. La diffusion de la lumière : la diffusion de la lumière est un processus par lequel la lumière est dispersée dans toutes les directions lorsqu'elle passe à travers un matériau. La longueur d'onde de la lumière diffusée dépend de la taille des particules dans le matériau. Notre composé présente une forte diffusion de la lumière dans le visible et l'ultraviolet proche en raison de la présence de particules de taille nanométrique dans sa structure.

En résumé, les propriétés de la longueur d'onde pour notre composé titre sont largement déterminées par la façon dont il interagit avec la lumière. Ces propriétés peuvent être utilisées pour des applications optiques telles que la détection de lumière, la conversion de fréquence et la production de laser [7].

La figure suivante (2.4) présente la longueur d'onde avec les deux techniques PLE (excitation de photoluminescence, dans laquelle on peut déterminer les propriétés optiques et électroniques du matériau, telles que les niveaux d'énergie des électrons dans la bande de valence et la bande de conduction.) et PL(photoluminescence, qui permet d'obtenir en mesurant l'intensité du courant des informations sur les propriétés électroniques comme la densité de défauts, la pureté cristalline et la structure de la bande électronique).

Les résultats obtenus dans cette dernière sont calculés par l'utilisation d'un phosphore rouge-orange dopé à l' Eu^{3+} $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ qui est préparé en utilisant une méthode conventionnelle de réaction à l'état solide à haute température. La structure cristalline et les propriétés de luminescence de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{3+}$ ont été étudiées. Les spectres d'excitation et d'émission indiquent que ce phosphore tel qu'il a été préparé peut-être efficacement excité par l'ultraviolet proche 394 nm, et qu'il présente une émission jaune et rouge brillante centrée sur 589 nm et 614 nm correspondant à la transition $^5\text{D}^0-^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}^0-^7\text{F}_2$ [7].

Il est possible d'obtenir de bonnes émissions rouge-orange avec les coordonnées chromatiques CIE (0,527, 0,343). Une LED à émission rouge-orange est fabriquée en recouvrant un phosphore $\text{SrBi}_{1,71}\text{B}_2\text{O}_7 : 0.29 \text{Eu}^{3+}$ sur une puce NUV (390-400 nm).

Selon ces résultats, $\text{SrBi}_{1,71}\text{B}_2\text{O}_7 : 0.29 \text{Eu}^{3+}$ est une sorte de phosphore orange-rouge potentiel.

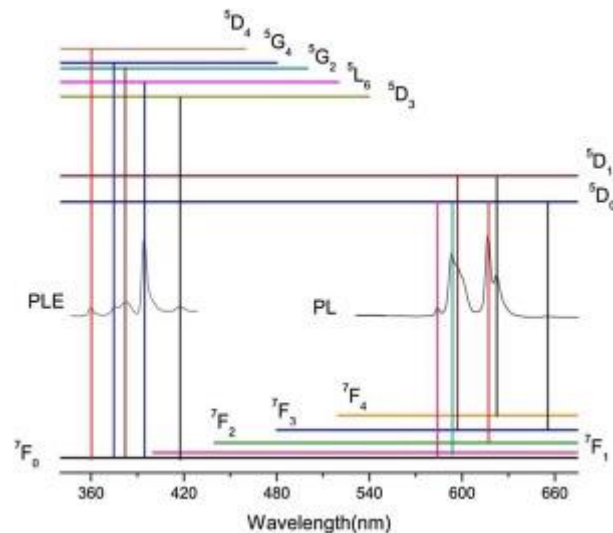


Figure 2.4 : Présentation de la longueur d'onde en fonction des deux techniques PLE et PL [3].

4.2 Propriétés de luminescence du composé étudié :

Dans la figure ci-dessous sont représentées les propriétés de luminescence de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$:

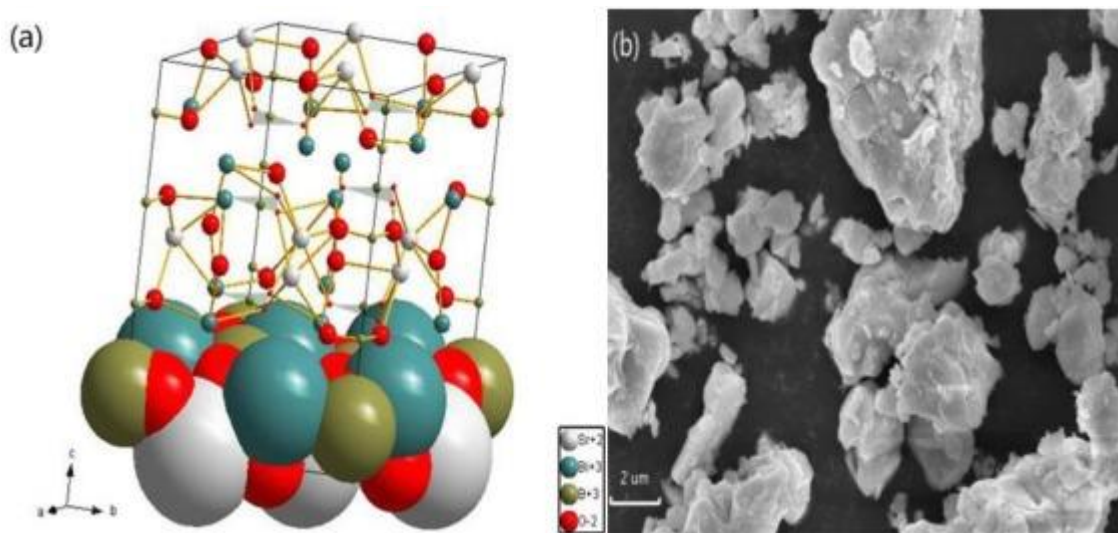


Figure2.5 :Propriétés de luminescence d'un luminophore $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Eu^{3+} orange-rouge

Les oxydes de borate non centrosymétriques, $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) [1,2].

Le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ présente également des propriétés de luminescence qui ont été étudiées dans plusieurs travaux de recherche [1,2]. Les propriétés de luminescence du composé peuvent être contrôlées par dopage avec des ions de terres tels que l'euporium (**Eu**), le samarium (**Sm**) ou le cérium (**Ce**).

Le dopage avec de l' Eu^{2+} permet d'obtenir une luminescence bleu-verte dans le composé, tandis que le dopage avec du Sm^{3+} conduit à une luminescence rouge. Le dopage avec du Ce^{3+} a également été étudié et a permis d'obtenir une luminescence blanche.

La luminescence du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ a été attribuée à la transition **4f-5d** des ions dopants, et les propriétés de luminescence ont été étudiées en fonction de la concentration d'ions dopants, de la température et de la longueur d'onde d'excitation.

Les propriétés de luminescence du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ en font un candidat potentiel pour des applications en optoélectronique, en particulier pour la fabrication de diodes électroluminescentes (LED) ou de dispositifs de conversion de fréquence optique.

2.5 Propriétés diélectriques :

Les propriétés diélectriques du $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dépendent de la fréquence et de la température. La permittivité diélectrique augmente avec la température et diminue avec la fréquence. Le matériau présente également une faible perte diélectrique [7].

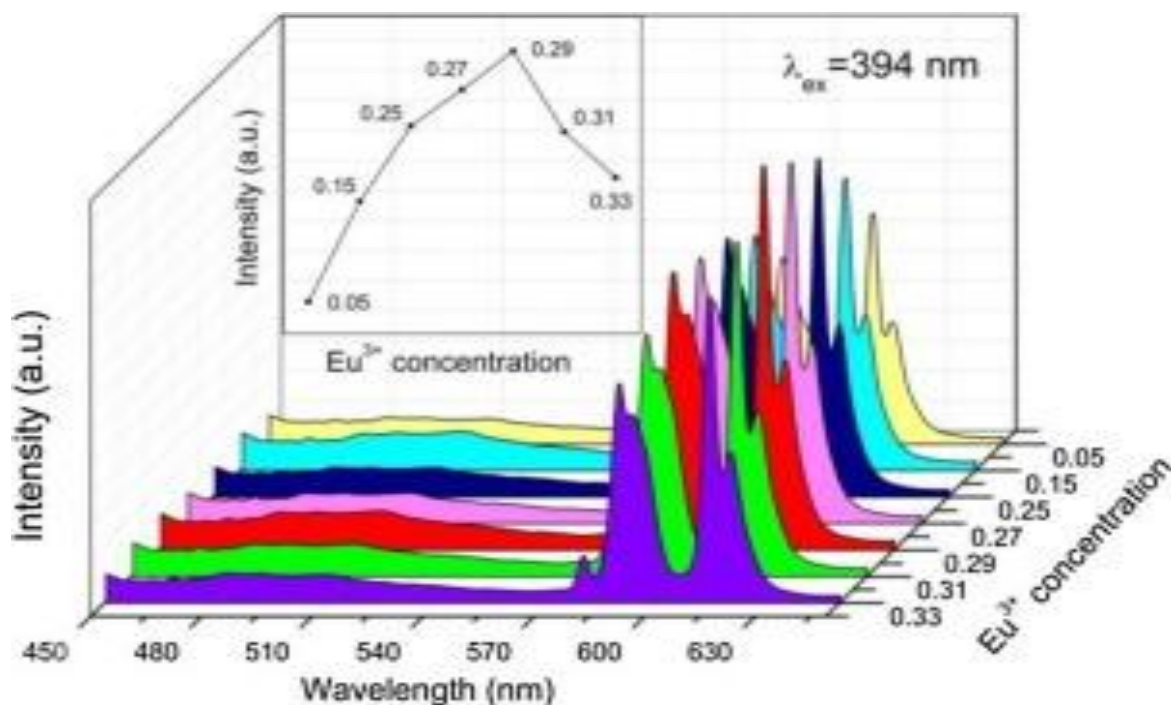


Figure 2.6 : Propriétés structurelles, diélectriques et optiques des verres transparents et des vitrocéramiques de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [2].

En conclusion, les composés de type $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ présentent des propriétés structurales, diélectriques et optiques intéressantes pour une large gamme d'applications allant des dispositifs optoélectroniques aux dispositifs de stockage de données. Sa structure cristalline non

centrosymétrique fournit des propriétés optiques non linéaires telles que le doublage de fréquences qui sont importantes pour les applications de conversion de fréquence optique [7].

Les verres transparents et les vitrocéramiques de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ sont également prometteurs en tant que matériaux diélectriques pour des applications en électronique, grâce à leurs propriétés diélectriques élevées et leur stabilité thermique. Les études ab-initio ont également permis de mieux comprendre les propriétés électroniques de ce composé et de prédire les propriétés de nouveaux matériaux similaires.

En somme, le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un matériau prometteur pour diverses applications émergentes en optique, électronique et photonique. Par conséquent, leur caractérisation et leur étude approfondie sont importantes pour leur développement et leur utilisation efficace dans les technologies actuelles et futures.

Bibliographies:

- [1] P.Taylor, F. H. Allen, G. Gergerhoff and R.Sievers.CrystallographicDatabases, ActaCrystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **44**, 1153–1154, (1988).
- [2]L. Petousis, D. Mrdjenovich, E. Ballouz, M. Liu, D. Winston, W. Chen, T. Graf, T. D. Schladt, K. A. Persson , F.B. Prinz. High-throughput screening of inorganic compounds for the discovery of novel dielectric and optical materials. *Scientific Data* vol **4**, Article number: 160134, (2017).
- [3] P. Bordet .Rappels de cristallographie, Institut Néel, CNRS-UJF, BP. 166, 38042 Grenoble Cedex 9.
- [4] Chen, C., Lin, Z. & Wang, Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals. Appl. Phys. B **80**, 1–25 , (2005).
- [5] <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/mathematiques/les-polyedres-m1229>
- [6] <http://robert.bosco.pagesperso-orange.fr/guidepolyedreen.htm>
- [7] Z. Li, Q.Li ,Y.Sun,S.Zheng.Luminescence properties of SrBi₂B₂O₇: Eu³⁺orange-red phosphor. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Elsevier. Vol 161, Pages 38-43, (2018).© 2018 Elsevier GmbH. All rightsreserved.

Chapitre3

Théorie de la Fonctionnelle de Densité(DFT)

Dans ce chapitre, nous allons aborder une partie essentielle de notre travail qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

3.1 Formalisme de la mécanique quantique :

1.1 Equations de Schrödinger :

Cette partie explique les fondements de la mécanique quantique et les approximations nécessaires pour étudier les propriétés des systèmes composés d'électrons et de noyaux. Elle introduit des méthodes telles que l'approximation de **Born-Oppenheimer**, l'approximation de **Hartree** et l'interaction de configurations [1], ainsi que **la théorie de la fonctionnelle de densité**.

En mécanique quantique, toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation dite transitoire de **Schrödinger**,

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

où H est l'hamiltonien du système, on peut réduire cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

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

où les termes sont définis 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 :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{i=0}^n \frac{Z e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (3.6)$$

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

Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_{i=0}^n v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (3.7)$$

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

Énergie potentielle d'interactions inter-noyaux :

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

Cette équation a des solutions analytiques pour certains systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour de très petits nombres d'atomes et de molécules. Dans la plupart des cas, cependant, l'utilisation d'un certain nombre d'approximations s'avère absolument nécessaire. C'est pourquoi de nombreuses méthodes visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont constamment développées.

Minimisation de l'énergie

La minimisation de l'énergie fondamentale du système est présentée comme équivalente à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'approximation de Born-Oppenheimer est introduite, permettant de considérer les noyaux comme ponctuels et de les traiter classiquement, ce qui réduit le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction d'onde. L'approximation de Hartree est également mentionnée, considérant les électrons comme indépendants et évoluant dans le champ créé par les autres électrons.

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

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [1], l'approximation de HartreeFock tient compte plus finement des interactions.

Des méthodes telles que **l'interaction de configurations** (CI) sont présentées, qui prennent en compte les effets de **corrélacion** entre électrons et visent à obtenir une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Cependant, ces méthodes sont limitées aux petits systèmes en raison de l'explosion combinatoire du nombre de configurations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est également mentionnée, où l'équation de Schrödinger est résolue à partir de la densité électronique. Cependant, l'accès aux termes d'échange et de corrélacion est perdu, et leur prise en compte nécessite une réintroduction explicite.

3.2 Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT vise à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique en utilisant uniquement la densité électronique comme information de base. Cette approche repose sur les théorèmes fondamentaux de **Hohenberg et Kohn** [2], qui établissent que la densité électronique détermine de manière unique le potentiel et l'énergie totale du système [3,4].

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

On peut notamment calculer la densité de particules.

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

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 couteux 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 de l'état fondamental ρ_0 et le potentiel est bijective, c'est à dire que l'on a en plus

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (3.12)$$

Le système d'électrons polarisés en spin peut être traité en séparant la sommation sur les états occupés en deux parties, avec une occupation fixée à 1 pour chaque orbitale. L'énergie totale du système est alors exprimée à travers différents termes tels que l'énergie cinétique, le terme de Hartree, l'interaction avec les noyaux, et le terme d'échange-corrélacion [5].

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.

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

Où f_i , qui peut être fractionnaire [6], est le nombre d'occupation de l'orbitale i . Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la somme dans l'équation (3.13) en deux parties, l'occupation de chaque orbitale étant désormais fixée à 1 [7] :

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

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

$$E_{tot}^{ks} = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_{xc}[\rho] \quad (3.15)$$

Avec :

$$T_e^0 = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle, \quad E_H = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad \text{et} \quad E_{ext} = \int dr \rho(r) \sum_{I=1}^{N_a} \frac{Z_I}{|r-R_I|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

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 [8, 9] :

$$F_{HK} = T + V + T_0 - T_0$$

$$= T_0 + V + (T - T_0)$$

$$= T_0 + V + V_c + V_H - V_H$$

$$=T_0 + V_H + V_c + V - V_H$$

$$=T_0 + V_H + V_c - V_x$$

Avec : $V_c = T - T_0$, $V_x = V - V_H$ et $V_{xc} = V_c - V_x$

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

$$H^{ks} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)$$

Avec :

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

et

$$V_{ext}(r) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} = -\sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{|r-R_i|} \quad (3.18)$$

Egalement

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

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 :

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

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues pour obtenir l'état fondamental du système. Ces équations, qui sont des équations aux valeurs propres, sont couplées et nécessitent l'ortho-normalisation 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.

La détermination du terme d'échange-corrélation reste un défi. Il est qualifié de "**self-interaction**" car il comprend des termes d'interaction entre chaque électron et lui-même, en plus des interactions avec les autres électrons. Ce problème est partiellement résolu dans de nombreux cas, mais demeure difficile à traiter de manière satisfaisante pour les atomes et les molécules [10,11].

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

2.1 Échange et corrélation

Position du problème

Dans cette partie, le concept d'échange et de corrélation dans les systèmes électroniques est abordé. Le principe de Pauli stipule que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper le même état quantique, ce qui conduit à des effets d'échange et de corrélation. Ces effets se manifestent par la présence d'un trou de densité électronique autour d'un électron, excluant la présence d'électrons de même spin dans cette région et définissant la position la plus probable d'un électron de spin opposé.

Le trou de densité électronique peut être divisé en trou de Fermi pour l'échange et trou de Coulomb pour la corrélation. L'effet d'échange est dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique, tandis que l'effet de corrélation est lié à la répulsion électrostatique entre les électrons. L'approximation de Hartree-Fock prend en compte l'effet d'échange, mais néglige la corrélation [3].

Pour étudier ces effets plus en détail, la densité de paires est introduite comme la probabilité de trouver deux électrons en interaction dans un volume donné. La fonction de corrélation traduit l'interaction entre les électrons. L'énergie d'échange-corrélation est reliée à la distribution de charge du trou d'échange-corrélation, qui creuse un "fossé" autour de l'électron pour empêcher les autres électrons de s'approcher [8].

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^2 et au lieu de $N(N-1)$ (qui correspond au nombre d'interactions entre électrons possibles).

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 :

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

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 :

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

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 correspond 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 connaît ses caractéristiques, et plus les modèles développés ne 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.

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 :

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

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 [12].

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 . On peut ensuite déterminer l'énergie d'échange corrélation :

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

$$= \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho(r) h_{xc}^-(r, r')}{|r-r'|}$$

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 [5]. 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.

2.2 Approximation de la densité locale(LDA) :

Il nous faut à présent discuter sur l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) utilisée dans les approches de la fonctionnelle de la densité en physique quantique. Cette approximation repose sur l'idée que l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électrons homogène peut être déterminée de manière précise à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) [13]. 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 la LDA considère que localement, la densité électronique se comporte de la même manière que dans le cas uniforme, ce qui néglige les variations de densité. Cette approximation

repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de la densité électronique. L'énergie d'échange-corrélation est alors calculée à partir de l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme ϵ_{xc} , qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de densité électronique [14, 15].

Schéma de para métrisation de la LSDA

La LSDA, divise l'énergie d'échange et de corrélation en deux termes : la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être calculée exactement en utilisant le principe d'exclusion de Pauli, mais l'énergie de corrélation nécessite une paramétrisation basée sur des résultats de calculs de type Monte-Carlo [13].

Différentes paramétrisations ont été proposées pour l'énergie de corrélation, et la plus couramment utilisée est celle de J. P. Perdew et Y. Wang [15]. Elle utilise une interpolation analytique des données d'énergie de corrélation obtenues à partir de calculs Monte-Carlo quantiques sur un gaz d'électrons uniforme.

On peut faire la description d'un schéma de para métrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin [16, 17], 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 :

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

Bien que l'approximation de la densité locale ne repose pas sur des critères physiques stricts, elle s'est avérée étrangement efficace et fournit des résultats précis dans de nombreux cas. Cependant, certaines limitations ont été observées, telles que la mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, ainsi que des erreurs dans les énergies de cohésion des solides et les distances de liaison. Ces limitations peuvent être attribuées à la sous-estimation du terme d'échange et à la surestimation du terme de corrélation dans les systèmes finis.

Malgré ses limitations, il est possible d'améliorer la précision des résultats de la DFT en prenant en compte ces aspects, tout en conservant les avantages offerts par l'approche de la fonctionnelle de la densité.

2.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans cette partie, il est discuté de l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui constitue une amélioration de l'approximation de la densité locale (LDA) en introduisant des termes en gradients de la densité électronique. L'objectif est d'améliorer la vision locale de la densité afin d'obtenir de meilleurs résultats.

La GGA peut être considérée comme une expansion en série de Taylor de l'énergie d'échange et de corrélation en termes de la densité électronique $\rho(r)$, où la LDA représente le premier terme de cette expansion. Cependant, la mise en œuvre directe de cette expansion a conduit à des résultats insatisfaisants, parfois même moins bons que ceux obtenus avec la LDA elle-même. Cela est dû au fait que cette expansion a entraîné la perte de toute signification physique du trou d'échange-corrélation, et les règles de somme n'étaient plus vérifiées, ce qui pouvait conduire à un trou d'échange positif [18].

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

Pour remédier à ces problèmes, les approximations de gradient généralisé ont été développées. Ces approximations imposent que le trou d'échange-corrélation reste négatif partout et respecte les règles de sommation. Les fonctionnelles qui en résultent combinent des termes locaux avec un gradient. La partie d'échange des fonctionnelles GGA peut être exprimée sous une forme générale, avec un facteur d'amélioration $F(s)$ dépendant d'un paramètre s .

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

Ou 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 : $S = \frac{|\nabla \rho|}{2\rho(3\pi^2 \rho)^{1/3}}$

Différentes formes analytiques du facteur d'amélioration $F(s)$ ont été proposées, notamment par Perdew et Wang (PBE) [15] et Wu et Cohen (WC). Qui ont exprimé analytiquement le facteur $F(s)$ de la partie d'échange donné comme suite :

$$F^{pw91}(s) = \frac{1+0.19645s \operatorname{arcsin} h(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1+0.19645s \operatorname{arcsin} h(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (3.39)$$

Ensuite Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) [19] ont développé une nouvelle forme analytique du facteur $F(s)$ de la partie d'échange plus simplifiée donnée comme suite :

$$F^{PBE}(s) = 1 + K \frac{K}{1 + \frac{v s^2}{K}} \quad (3.40)$$

avec $K = 0.804$ et $\vartheta = 0.21951$, et plus récemment Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [20] ont proposé une forme du facteur $F(s)$ comme celle donnée par GGA-PBE et sans modifiant la fonction de l'énergie d'échange :

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

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

Il est mentionné que les corrections au terme de corrélation sont plus complexes à formuler que celles au terme d'échange. Bien que leur influence sur les propriétés structurales et électroniques soit moins significative que celle de l'échange, leur prise en compte reste indispensable pour obtenir des résultats quantitativement satisfaisants.

La GGA est une amélioration de la LDA qui introduit des termes en gradients de la densité électronique pour obtenir une meilleure description locale. Les approximations de gradient généralisé combinent des termes locaux avec un gradient, et des formes analytiques spécifiques sont utilisées pour le facteur d'amélioration du terme d'échange. Les corrections au terme de corrélation sont également nécessaires, bien que moins significatives, pour obtenir des résultats précis.

EVGGA

L'erreur principale dans les deux approximations (GGA et LDA) est l'estimation de la valeur de l'écart énergétique, principalement due au fait que le terme de corrélation est considéré comme trop simple. Pour corriger cette erreur, Engel et Vosko ont montré [21], que la GGA ne s'améliore nullement sur l'expansion de second ordre du gradient généralisé ,

puisque la plupart du temps est due à l'annulation des erreurs locales , en corrigeant le terme de corrélation , nous combinons le second ordre du gradient généralisé avec la corrélation Hartree-Fock exacte terme . Il a été démontré que cette nouvelle forme, appelée : (EVGGA) [21], calcule mieux les écarts, mais malheureusement elle reste non satisfaisante si l'on s'intéresse au calcul des énergies fondamentales à partir des paramètres structuraux.

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

Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est une approche utilisée dans le cadre des calculs de structure électronique des solides. Elle est basée sur la méthode des ondes planes augmentées (APW) et a été développée pour surmonter certains inconvénients de cette dernière [3].

L'APW utilise des ondes planes et des fonctions radiales pour décrire les électrons dans un cristal. Elle divise le système en deux régions : les régions sphériques centrées sur les atomes où des solutions radiales sont utilisées, et la région interstitielle où les ondes planes sont utilisées. L'approximation de Muffin tin est introduite 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 :

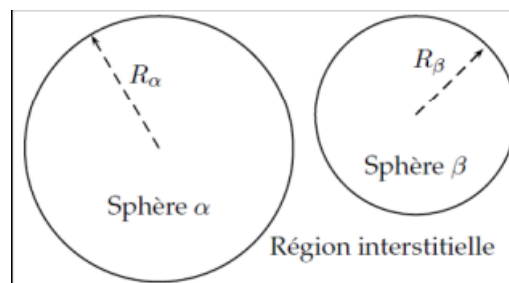


Figure 3.1– Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

$$\begin{cases} \varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} \\ \varphi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} \end{cases} \quad (3.42)$$

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

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

Cependant, l'APW présente des limitations, notamment la nécessité de trouver numériquement les énergies propres pour chaque valeur propre, ce qui rend la méthode moins adaptée aux systèmes complexes avec de nombreuses valeurs propres [7].

Pour résoudre ce problème, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) a été proposée.

Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

Dans la LAPW, les fonctions de base et leurs dérivées sont adaptées de manière à être continues avec la fonction radiale et sa dérivée. Cela permet de résoudre le problème des énergies propres multiples dans l'APW [7]. La LAPW est très liée au choix d'une énergie de linéarisation fixe. C'est exactement ce que la méthode d'onde plane linéarisée 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 [22] :

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

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

Substituer les deux premiers termes du développement et les remplacer dans l'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 :

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

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 :

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

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 [7]. 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 [23].

La FP-LAPW est une variante de la LAPW qui assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant, cette procédure introduit des erreurs sur les fonctions d'onde et les énergies de bandes. Malgré ces erreurs, les fonctions LAPW forment une base qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une large gamme d'énergies.

Bibliographies:

- [1] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». Phys. Rev. 81, (1951) 385–390.
- [2] P. H Ohneberg, W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. Phys. Rev. 136, (1964) B864–B870.
- [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](http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks)), (2002).
- [4] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [5] R.O. Jones, O. Gunnarsson. “The density functional formalism, its applications and prospects”, Rev. Mod. Phys. 61, (1989) 689–746. 43
- [6] 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.
- [7] D.J. Singh. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer Academic Publishers, Boston (USA), (1994).
- [8] W. Kohn et L.J. Sham. « Self-Consistent Equation including exchange and correlation effects », Phys. Rev. 140, (1965) 1133–1140.
- [9] L.J. Sham et W. Kohn. « One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas ». Phys. Rev. 145, (1966) 561–567.
- [10] J.P. Pedrew, A. Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. Phys. Rev. B 45, (1981) 5048–5079.
- [11] A.D. Becke. “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour”. Phys. Rev. A 38, (1988) 3098–3100.
- [12] M.C. Holthausen, W. Koch, A Chemist’s Guide to Density Functional Theory. WILEY-VCH, Weinheim (Allemagne), (2000).
- [13] D.M. Ceperley, B.J. Alder. “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. Phys. Rev. Lett., 45, (1980) 566–569.

- [14] 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.
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy”. *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244–13249.
- [16] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* 4, (1971) 2064.
- [17] U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys. C* 5, (1972) 1629
- [18] 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.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 18.
- [20] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, (2006) 235116.
- [21] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, (1993) 13164.
- [22] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [22] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a stepby-step introduction*, (2004).
- [23] O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1. Introduction :

Dans ce chapitre, on va essayer de montrer la conversion de fréquence efficace du $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Ce cristal appartient à la gamme de l'ultraviolet non linéaire et devrait présenter une forte réponse de la seconde génération d'harmoniques et une condition d'accord de phase possible. Les calculs actuels sur le composé sont tous pour l'instant assujettis à une méthode dite du premier principe. Cette dernière prédisait que $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ représente potentiellement une nouvelle classe de matériaux avec de telles caractéristiques. Pour cet objectif, nous allons essayer une première analyse des propriétés dynamiques, de liaison, optique linéaire et non linéaire du Monocristal $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Pour dévoiler de telles propriétés, un calcul à base de la théorie fonctionnelle de la densité et des analyses topologiques a été utilisé.

4.2 Méthode de calcul

Comme on l'a déjà assigné dans le paragraphe précédent, nos calculs entrent dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT). Ces derniers ont été menés au sein de l'approximation FP-LAPW (La méthode des ondes planes augmentées linéarisées) [1] implémentée dans le code ELK [2]. Pour discrétiser la zone de Brillouin, une grille de $8 \times 8 \times 5$ k points a été utilisée. De plus, sur la base de nos tests de convergence, le paramètre $R_{\min} \times G_{\max}$ a été pris égal à 8. Le paramètre de Fourier élargi de la densité de charge a été écourté à $G_{\max} = 12$, avec des états vides égaux à 50. Les positions atomiques sont relaxées jusqu'à ce que toutes les forces soient inférieures à un seuil de $F_{\text{tot}} = 1,00 \text{ mRy/atome}$. De même, pour évaluer la fiabilité de nos résultats, deux différentes fonctionnelles de corrélation et d'échange ont été utilisées, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) [3] et l'approximation du gradient généralisé via l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)[4]. La version modifiée de Becke et Johnson (mBJ) [5] et Engel Vosko -GGA (EV-GGA) formalismes [6] ont été utilisés pour calculer les propriétés optoélectroniques. Ainsi, pour assurer la précision des calculs de l'état fondamental de la structure étudiée, une optimisation structurelle complète a été effectuée. De plus, en utilisant une bande remplie, l'approximation de phase aléatoire (RPA) [7] a été traitée pour analyser la réponse optique de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Un maillage dense uniforme de points k-

distribués (**800 k-points**) a été utilisé. De cette manière, une contribution purement inter bande a été calculée, et des valeurs propres denses et un élément de matrice de quantité de mouvement étaient nécessaires [8]. Pour des raisons pratiques, la topologie de la densité électronique (ρ) et la fonction de localisation électronique (ELF) [9] ont été analysées dans le cadre de la théorie quantique des atomes dans les molécules QTAIM [10] mise en œuvre dans le code critique [11]. Dans ces deux procédures, le domaine électronique est divisé en contributions atomiques additives qui pourraient être étiquetées comme des bassins (Ω) [10,12]. Ces bassins ont des limites bien définies et englobent un volume fini [10]. Dans chacun de ces domaines, les maximums et les attracteurs sont assimilés à un certain nombre de points critiques marqués (CP). Ceux-ci émergent de la condition de flux nul du gradient de la densité électronique : $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{N}(\mathbf{r})=0$ [10]. Ici, l'intégration des propriétés atomiques à l'intérieur de chaque bassin (Ω) donne accès à des informations détaillées sur la liaison chimique du Matériau.

- Dans la partie suivante, une brève description des résultats ainsi que le contexte utilisé dans cette étude.
- Nous rassemblons ensuite nos principaux résultats basés sur les calculs de la densité des fonctionnels. Dans la première partie de cette section, nous traiterons des aspects structurales, élastiques, propriétés de liaison électronique et chimique du $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Dans la deuxième partie, les propriétés optiques linéaires et non linéaires sont présentées pour le matériau $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.
- Enfin les principales conclusions.

4.3 Résultats et discussions

3.1 Propriétés structurelles et élastiques :

Des expériences ont montré que les nano cristaux $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peuvent être modélés dans des verres $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{-O}_3$ (SBBO) et ils peuvent être cristallisés dans différentes orientations [13]. Barbier et Cranswick [14] ont synthétisé le cristal $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et l'ont analysé en utilisant la diffraction neutronique. Ils ont découvert que le composé se cristallise dans le groupe spatial polaire $P6_3$ sans symétrie en C-glide. La structure non centrosymétrique des monocristaux du composé titre est construite à partir d'un empilement de couches stéréochimiques dans la direction **c** (voir Fig.4. 1).

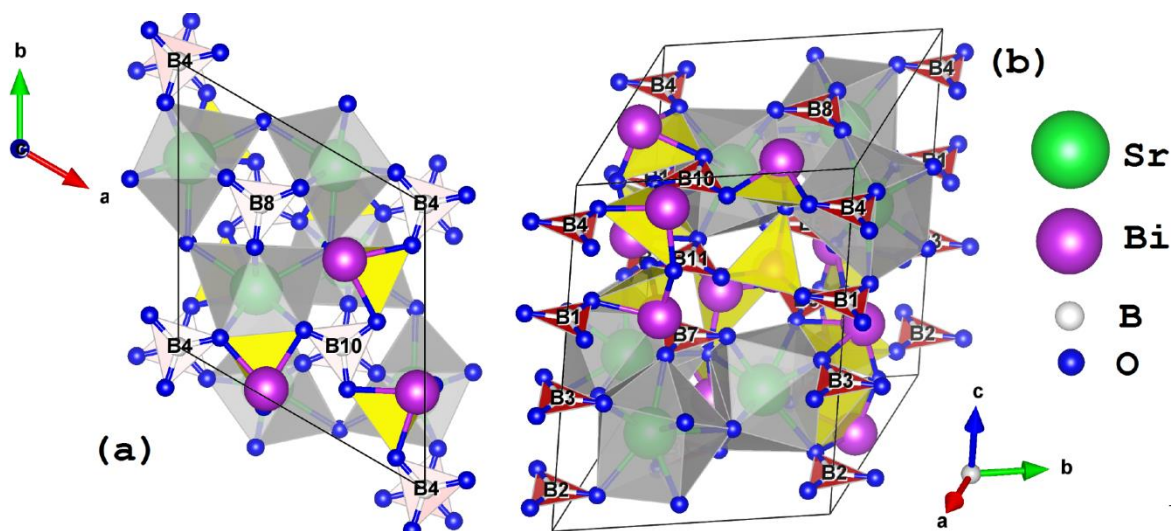


Figure 4.1. Structure cristalline du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dans le groupe spatial $P6_3$, représentés en deux orientations. Ici les unités polyèdres SrO_6 , BO_3 et BiO_3 sont respectivement colorées en gris, rouge et jaune.

Un grand nombre de paramètres sont impliqués dans la minimisation de l'énergie totale de notre composé, comme les paramètres du réseau a et c , le rapport c/a et de nombreuses positions atomiques internes, qui exigent plusieurs calculs. Le calcul du module de bulk (B_0) nécessite également une optimisation complète des volumes sélectionnés autour de la valeur expérimentale. Les résultats optimisés sont résumés dans le **Tableau 4.1**.

Tableau 4.1: Calcul des paramètres du réseau, du module du Bulk B_0 et volumes aux niveaux de la LDA et de la PBE-GGA du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [15].

	GGA-PBE	LDA	Valeur experimental	Moyenne GGA- PBE/LDA
a (Å°)	9.229	9.222	8.999	9.140/9.114
c (Å°)	13.237	13.249	12.706	13.080/12.972
Volume (Å^3)	976.889	975.911	891.259	946.44/934.074
Bulk (GPa)	46.596		57.557	

Afin d'analyser la stabilité mécanique de la structure $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, le tenseur élastique a été déterminé en effectuant des calculs sur la base de la distorsion des paramètres du réseau dans le cadre de la relation tension-contrainte [16]. Les valeurs des constantes élastiques sont ainsi déterminées par un fit des courbes de tension contraintes. Les résultats de nos constantes sont

ainsi rassemblés dans le **Tableau4.2**. D’après les valeurs des élastiques actuelles, on peut voir que la condition de stabilité de Born d’un Crystal hexagonal ($C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0$) est satisfaite. Ceci indique que $SrBi_2B_2O_7$ est mécaniquement stable. La petite valeur de C_{44} du Tableau 2 indique que le composé est très sensible à la déformation par cisaillement [17]. En outre, le C_{11} est supérieur à celui de C_{33} , ce qui montre que les forces de liaison le long des directions [100] et [010] sont beaucoup plus fortes que celles dans la direction [001], voir par exemple les références [18,19]. Sur la base de constants élastiques prédits, nous avons dérivé le volume B, Young Y et le module de cisaillement G à partir de l’approximation de Voigt-Reuss-Hill[8], ainsi que les autres grandeurs associées [20,21](c'est-à-dire le coefficient de Poisson et le coefficient de Lamé), tous affichés dans le Tableau 2. Ces résultats indiquent clairement la faible capacité du composé étudié à résister la déformation volumique. En outre, certaines grandeurs thermiques sélectionnées comme la température de Debye (θ_D), le volume et les capacités calorifiques à pression constante ($C_v ; p$) sont données dans le même tableau. Par conséquent, en raison des résultats de Bulk, aux propriétés du module de Young et celle apparentées, on peut stipuler que $SrBi_2B_2O_7$ a un caractère malléable.

Tableau4.2 : Calcul des constantes élastiques (C_{ij} dans GPa) pour le composé $SrBi_2B_2O_7$. Avec ces derniers on peut calculer les différents paramètres d’un matériau cristallin comme le Bulk (B) le module de cisaillement (G) dans les approximations de Voigt(V), Reuss(R) et Hill(H). En outre, la température de Debye (Θ_D)(K), la vitesse moyenne du son(V_t)(m/s), le module de Young et le celui du bulk prédit à partir des constantes élastiques.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H
125.0 03	52.5 67	15.8 99	61.6 33	1.1 68	49.7 18	44±3. 659	44.0	53.3 7	48.6 87	22.8 62	2.781	12.82 2
		γ_H	σ_V	σ_R	σ_H	λ_V	λ_g	λ_H	C_V	C_p	Θ_D	v_t
53.37 4	44.0	48.6 87	0.31 2	0.4 69	0.37 8	38.13 2	42.1 46	35.3 60	48.6 33	49.1 53	134.3 73	1077. 273

3.2 Propriétés électroniques

La clarification de la structure électronique du composé $SrBi_2B_2O_7$ est obligatoire si nous recherchons à analyser le spectre optique qui est directement dérivé des transitions d’états interélectronique. À cet effet, nous avons calculé la structure de bande de $SrBi_2B_2O_7$ en utilisant trois approximations : GGA-PBE, EV-GGA et le potentiel mBJ. Le tracé de la structure de la bande dans la première zone de Brillouin est affiché dans la **Fig.4.2**.

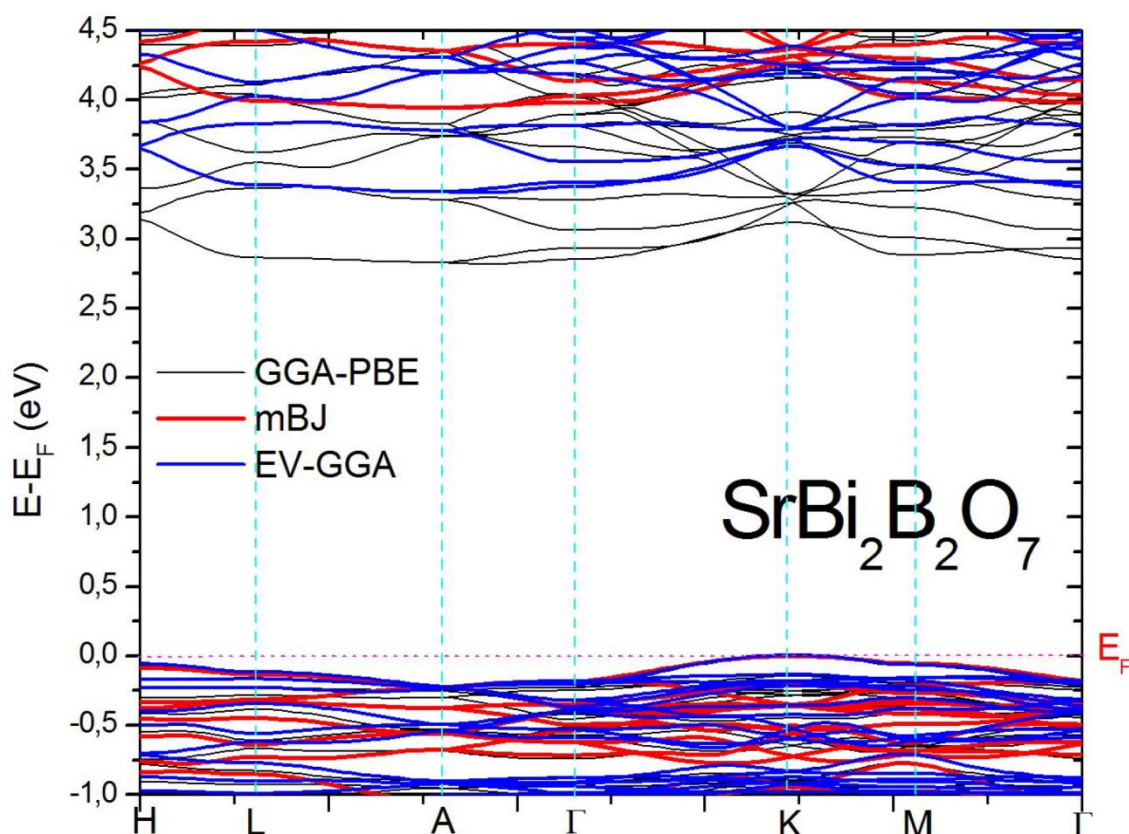


Figure 4.2: Structure de bandes du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ calculé par GGA-PBE, mBJ et EV-GGA.

- D'après le plot, on peut voir que la large bande interdite en $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ assurera son utilisation pour une puissance élevée w-LED [22]. Pour voir la contribution énergétique de chaque orbite, les densités des états partielles au niveau de mBJ sont tracées, comme illustré dans la Fig 4.3. Pour analyser correctement ces parcelles, nous commençons par l'estimation de la population de Mulliken de chaque orbite. La configuration électronique de O ($2s^2 2p^4$) donne une population de Mulliken et PDOS de 0,54e et 1.61e pour les orbitaux s et p, respectivement. La population électronique de Bi ($5d^{10} 6s^2 6p^3$) a été estimée à 1.84e pour s, 1.52e pour p et 10.00e pour les états de type d. Le Sr ($4s^2 4p^6 5s^2$) a en revanche 2.25e pour s, 6.00e pour p et 0.57e pour l'état d. L'atome de bore (B) d'une configuration $2s^2 2p^1$, a 0.54e et 6.1e pour, respectivement, les orbitales s et p.

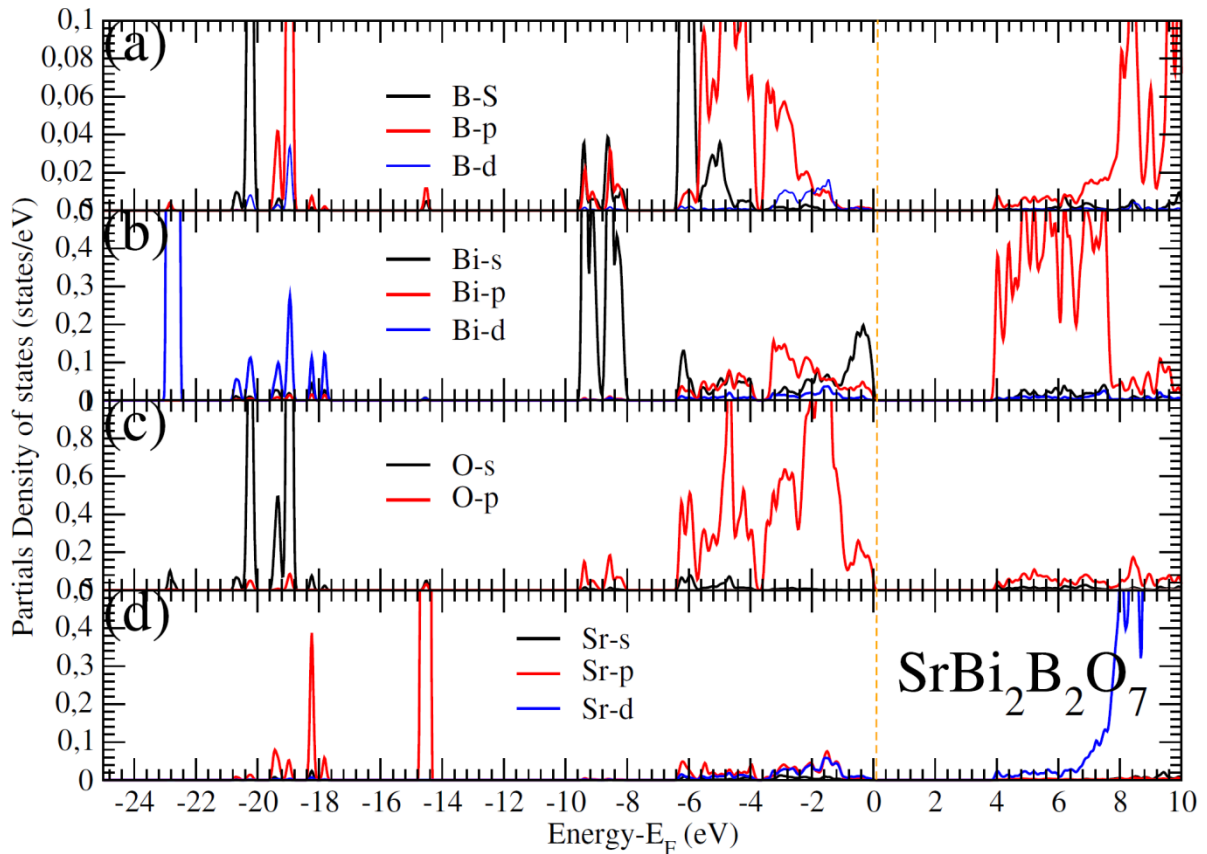


Figure 4.3: Les états des densités partielles du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les tracés (a),(b),(c) et (d) représentent la contribution des atomes B, Bi O et Sr respectivement.

3.3 Propriétés de liaison

Comme il est mentionné ci-dessous, $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un cristal non-centrosymétrique qui en fait un candidat pour un large éventail et diversifié d'applications optiques. Par conséquent, il est d'actualité pour analyser son caractère chimique. À cette fin, nous avons utilisé une analyse topologique de la densité électronique. Le but de cette procédure est de saisir et d'identifier le comportement électronique de chaque liaison et atomes contrôlant les propriétés optiques du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Pour ce faire, nous avons utilisé le code critique [11], qui met en œuvre une procédure topologique basée sur la théorie des atomes dans une molécule (AIM) [10] ainsi que sur l'indice de la fonction de localisation des électrons (ELF) [9]. Dans ces approches, les gradients du champ et le partitionnement de l'espace définissent les deux modes de fonctionnement les plus courants, où les densités sont intégrées sur les bassins 3D. Une grille FFT a été utilisée pour reproduire la charge totale correcte. Pour montrer la participation de chaque orbitale vers la réponse optique du cristal unique $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, nous commençons par intégrer la charge effective et les volumes atomiques de chaque bassin, les résultats sont rassemblés au **tableau 4.3**.

Ces quantités sont d'une importance capitale pour déterminer entièrement le transfert de la charge, les polarités et l'influence de l'électronégativité. En calculant le rapport entre les charges topologiques états d'oxydation $OS(\Omega)$, nous avons estimé le degré d'ionicté par la formule suivante :

$$\alpha = 1/n \sum_{\Omega=1}^n Q(\Omega)/OS(\Omega) \quad (3.1)$$

α donne une valeur de 57.56 %. Cela signifie que le composé à un caractère covalent, mais aussi mélangé avec une certaine ionicté.

Tableau4.3 : Calcul des charges effectives $q(\Omega)$ ainsi que le volume $V(\Omega)$, et la multiplicité du transfert de charge des atomes.

Atom	Mult	$V(\Omega)$ (a.u.)	$q(\Omega)$ (electron)	(%)
B	4	12.76	2.28	76.13%
B	4	12.99	2.33	77.82%
B	4	11.35	2.34	78.00%
Bi	12	130.96	1.19	39.50%
O	12	102.67	-1.47	73.39%
O	12	92.78	-1.41	70.50%
O	12	100.80	-1.49	74.50%
O	6	103.85	-1.17	58.50%
Sr	6	115.74	1.69	84.50%

La topologie ELF est présentée dans la **Fig. 4.4**. Le graphique révèle clairement que le domaine électronique le long du BiO_3 et du BO_3 est différent. Les liaisons B-O sont clairement covalentes. Par conséquent, sur la base de théorie des groupes [23,24], la contribution des triangles BO_3 dans la susceptibilité de second ordre n'est pas négligeable. En outre, tous les polyèdres centrés sont polaires et montrent une iso surface ELF sphérique, ce qui mène probablement à un moment dipolaire statique non nul le long des liaisons Bi-O et Sr-O. Ces deux attracteurs ELF a une valeur de 0.60 et 0.85, tandis que les attracteurs entre les atomes O et B ont une valeur de 0.88. Trois autres attracteurs sont également distingués sur **Fig. 4** : une paire centralisée (LP) autour de l'oxygène lié à B-O, et deux autres proches des cations Bi et Sr. L'attracteur du bassin de la LP à proximité d'une valeur ELF de 0.60. La population électronique des liaisons B-O, d Bi-O et Sr-O sont égales respectivement, à 0.80, 0.28 et 0.14 électrons. Cependant, le bassin de la liaison dative LP autour du Bi a une population égale à 0.05 électrons. Ce dernier est, en fait, est un attracteur d'un bassin stéréo chimiquement actif à paires isolées (voir les attracteurs colorés en rouge sur la **Fig. 4.4**).

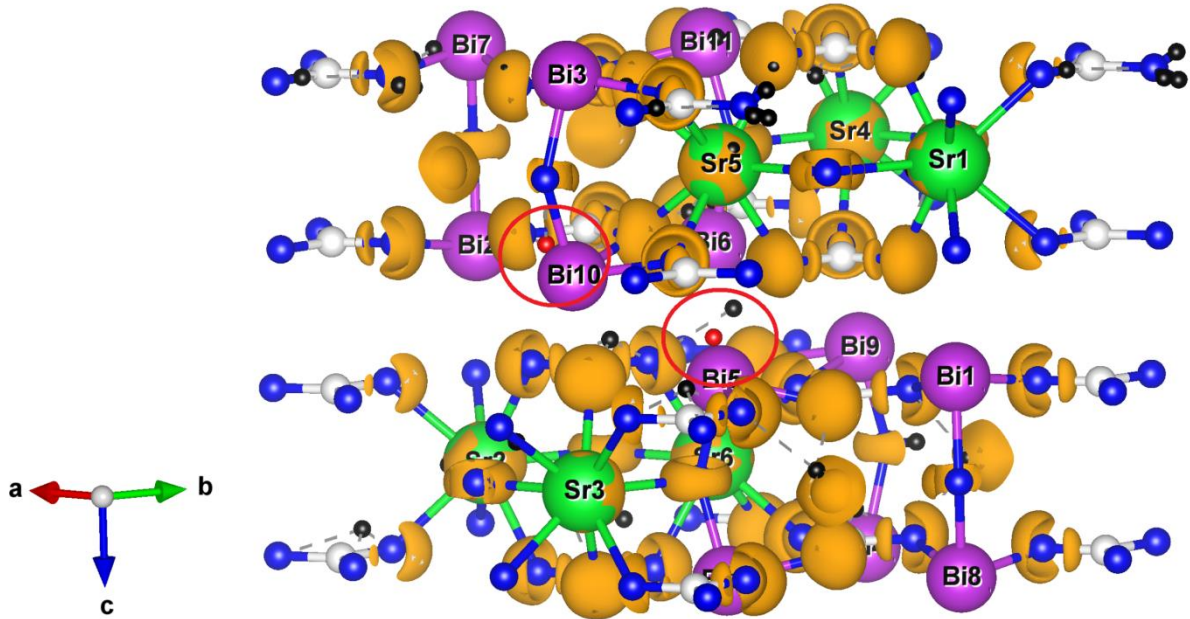


Figure 4.4 : Domaines de localisation ELF (ELF = 0.84) du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les attracteurs de paires solitaires stéréo chimiquement actifs sont encerclés en rouge. Les petites boules noires montrent les attracteurs disynaptiques et mono-synaptiques.

3.4 Propriétés optiques du $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$

Étant donné que les propriétés optiques d'un solide ne dépendent pas uniquement du caractère de liaison, mais aussi de ses propriétés électroniques en raison de l'excitation électronique dans les cristaux sur l'incidence de l'onde électromagnétique, il est obligatoire d'explorer les quantités macroscopiques liées à la fonction diélectrique. À cette fin, des transitions énergétiques inter bandes et intra bandes liées aux niveaux énergétiques issus du plot de la structure de bande à partir de calculs mBJ (EV-GGA) ont été utilisées pour étudier les propriétés optiques linéaires et non linéaires (voir figure 4.5). Les résultats de GGA-PBE sont également affichés à des fins de comparaison, mais non à des fins d'analyse en raison de leur sous-estimation de la valeur du Gap énergétique. La connaissance des propriétés optiques comme les spectres d'absorption UV peut évaluer les ressources physiques améliorées du capteur fabriqué UV. Cette tâche est essentielle pour l'intensité du rayonnement UV de manière pratique. Les spectres du coefficient d'absorption sont calculés selon la formule suivante :

$$I(\omega) = \frac{2\omega}{c} \left[\frac{1}{2} \times (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

La fonction diélectrique est évaluée à partir des transitions autorisées, c.-à-d. les contributions intra- et interbandes, l'indexation par 1 et 2 indique respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et c , est la vitesse de la lumière dans le vide.

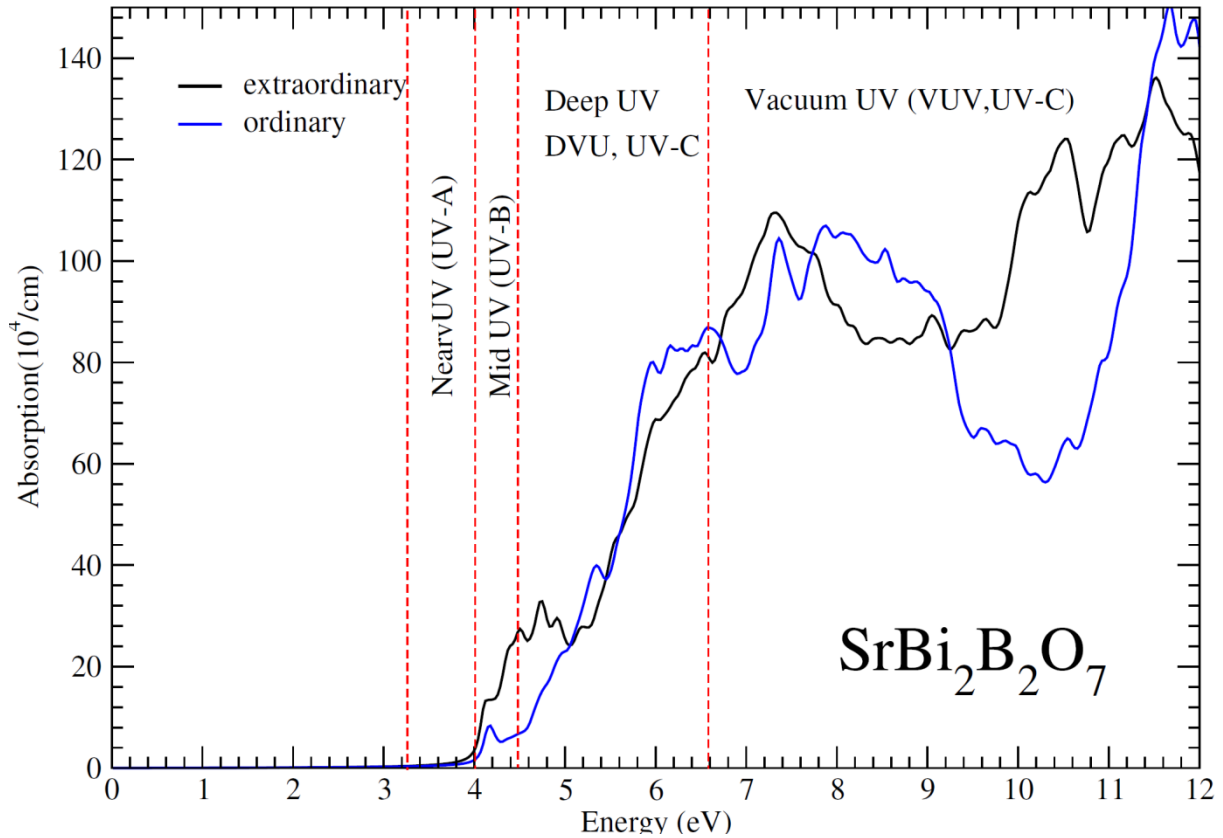


Figure4.5 : les spectres d'absorption du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

- Une autre façon d'explorer la transparence du matériel est d'analyser le spectre de l'indice de réfraction. Cette quantité est calculée selon la formule :

$$n(\omega) = \left[\frac{1}{2} \times \{ (\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon^1(\omega) \} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

- Les indices de réfraction dispersifs sont tracés à la **fig.4.6 (a)**. Dans notre matériau uni axial, l'unique axe optique est avec l'axe de symétrie C_6 le plus élevé. Dans ce cristal hexagonal, le faisceau de lumière est classiquement divisé en ordinaire (o) et extraordinaire (e). La valeur statique des indices de réfraction ($n(0)$) et des niveaux mBJ (EV-GGA) est de **1.719 (1.963) et 1.783 (1.845)**, respectivement pour les composants extraordinaires et ordinaires. La faible valeur de l'indice de réfraction explique la transparence du composé titre.

- Une autre importante caractéristique se trouve dans la forte anisotropie entre les spectres $n_o(\omega)$ et $n_e(\omega)$. Il est à noter que la forte anisotropie des spectres $n(\omega)$ favorise le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pour produire une génération harmonique profonde de l'UV. Classiquement, la biréfringence est définie comme $\Delta n = (n_e - n_o)$. Maintenant, nous pouvons clairement extraire du graphique de l'indice de réfraction sur la Fig. 6 les valeurs de $\Delta n = -0.085(0.153)$ @532 nm et $\Delta n = -0.08(0.109)$ @1064 nm pour les fréquences 2ω et ω . Ces valeurs sont comparables à la biréfringence mesurée du composé $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ utilisé non linéaire [25,26].
- En conséquence, le composé titre appartient à la famille d'un cristal uni axial négatif. Nous avons calculé la valeur de $n_o(\omega) = 1.78$ et on l'a trouvée en concordance avec celle de $n_e(2\omega) = 1.77$, qui stipule que $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un matériau correspondant à la phase de type I [27], voir fig. 6(b). En outre, la condition $\Delta k = k(2\omega) - k(\omega) = (4\pi/\lambda)[n(2\omega) - n(\omega)]$ est réalisée pour ce composé, ce qui le rend approprié pour le processus SHG. Pour ce matériel, la réponse de deux ondes ordinaires à la longueur d'onde fondamentale se combine pour produire une onde extraordinaire à la seconde harmonique, $O(\omega) + O(\omega) \rightarrow e(2\omega)$.
- Le couplage de phase de biréfringence peut être utilisé pour générer les lumières DUV et de courtes longueurs d'onde. En outre, la phase correspondant à la condition de doublement de fréquence peut être obtenue par rotation du cristal par un angle (Θ_{pm}) égal à une valeur donnée par la formule [27] :

$$1/n_{0,2\omega}^2(\Theta_{pm}) = \sin^2(\Theta_{pm})/n_{e,2\omega}^2 + \cos^2(\Theta_{pm})/n_{o,2\omega}^2 \text{ to } 21.988^\circ \quad (3.5)$$

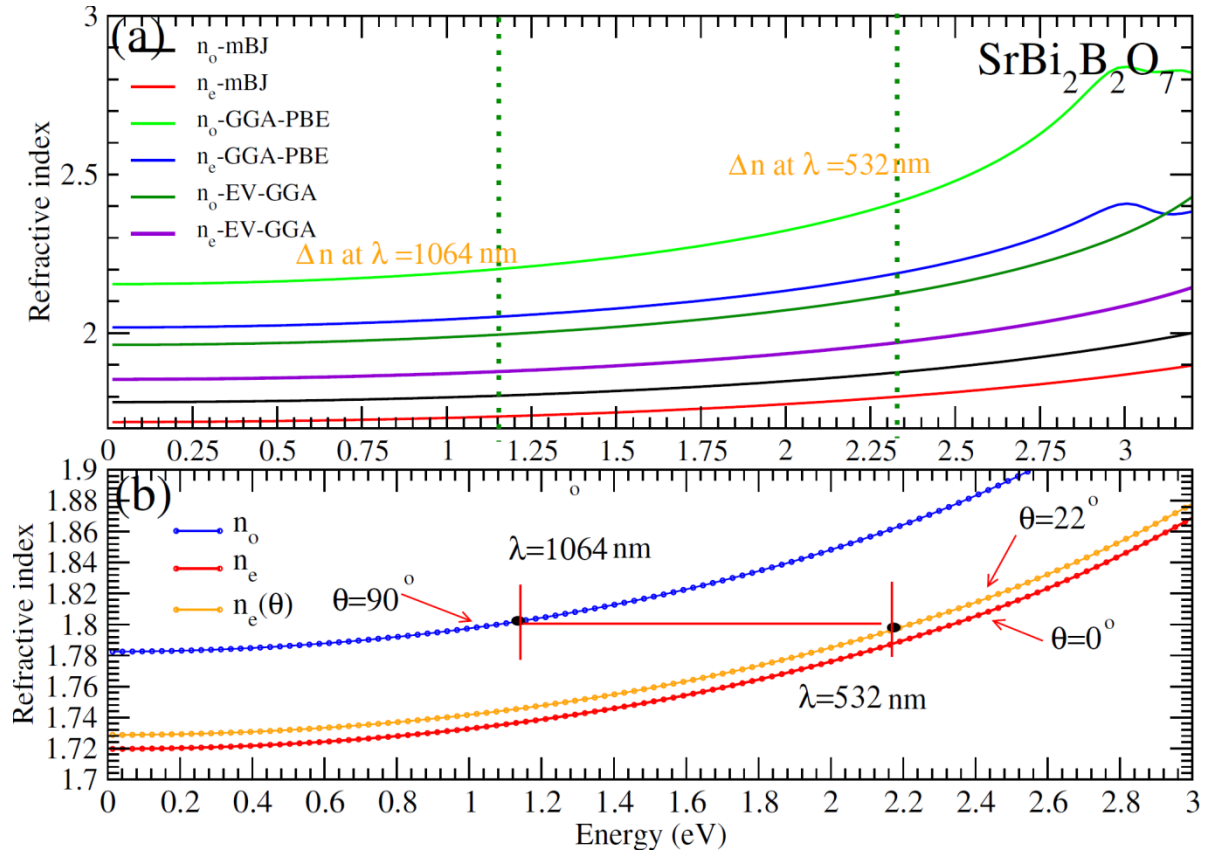


Figure 4.6 : (a)Indice de réfraction a trois niveaux XC (Δn est calculé par deux méthodes @1064 nm et @532 nm fréquences), et (b) Le trace de phase matching du composé SrBi₂B₂O₇ ($o(\omega)+o(\omega) \rightarrow e(2\omega)$).

- Les matériaux optiques non linéaires (NLO) agissant dans le domaine de l'ultraviolet profond peuvent produire de la lumière ultraviolette cohérente (UV) par conversion de fréquence laser. Ainsi, comme une tendance importante à analyser dans cette contribution, est la réponse optique non linéaire du composé SrBi₂B₂O₇. Pour cette étape, nous avons calculé le deuxième effet de génération harmonique pour évaluer les coefficients $\chi^{(2)}_{ijk}$. L'effet de deuxième génération harmonique (SHG) est un processus optique non linéaire dans lequel un matériau interagit avec un champ électrique incident de telle sorte que la fréquence des photons entrants est doublée par la présence de la matière. Le matériau SrBi₂B₂O₇ un numéro de groupe spatial 173 (P6₃) avec C6 symétrie. Ainsi, selon les conditions de symétrie de Kleinman [28], et autres symétries gouvernant les tenseurs de susceptibilité [29], les composantes non nulles $\chi^{(2)}$ correspondantes sont $xyz=-yxz$, $xzy=-yzx$, $zxx = yzy$, $xxz = yyz$, $zxx = zyy$, Zzz . $zxy = -zyx$. Le calcul de la valeur absolue de $\chi^{(2)}$ montré à la Fig. 7 (a), révèle que $\chi^{(2)}_{zzz}$ est le composant SHG le plus dominant. Ce résultat est comparable à ce que l'on trouve déjà pour les composés

orthorhombiques $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ dans le travail effectué dans la Ref. [30]. En outre, pour avoir plus d'informations sur les résonances un (ω)- et/ou deux-photons (2ω) impliqués dans l'excitation menant à la réponse SHG ; Les contributions des termes ω et 2ω sont présentées dans la figure 4.7(b). Il est montré que les contributions des résonances $2\omega + 1\omega$ inter bande ont un signe opposé d'inter et d'intra bande $2\omega + 1\omega$, cette tendance donne à l'accomplissement de la condition de correspondance de phase.

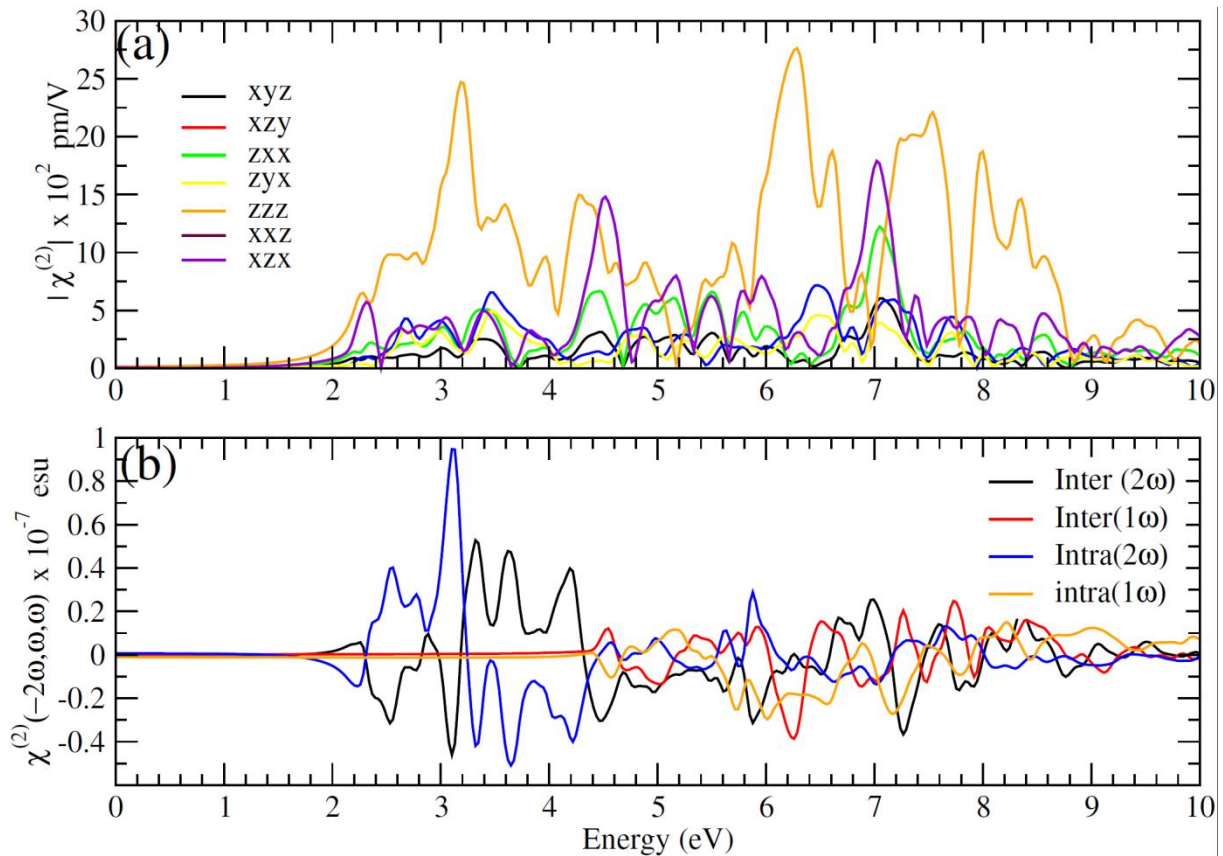


Figure 4.7: (a) Magnitude de sept composantes SHG non nuls du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. (b) Calcul du spectre total et parties imaginaires du spectre ainsi que les contributions de bandes intra- $2\omega/\omega$ - et inter- $2\omega/\omega$ -. Toutes les valeurs $(\text{Im}) \chi^{(2)}$ sont multipliées par 10^{-7} en unité ESU.

- Les valeurs absolues des susceptibilités dominantes sont représentées dans la **Fig. 4.8**. Comme on peut le voir, de nombreux pics sont apparus et les valeurs maximales de la réponse non linéaire sont situées autour de **2.32 eV, 2.55 eV, 3.14 eV et 3.58 eV** en dessous de l'énergie du gap, d'où provient des contributions intra-bandes 2ω . En outre, le grand pic observé à **2.8 eV** est principalement dû à la partie imaginaire du composant 2ω à deux photons (2ω) inter-bandes. La résonance intra-bandes devient significative aux grandes

énergies photoniques (5.69 et 7.72 eV), mais le composant 2ω est annulé par les composants ω . La réponse non linéaire à haute énergie est attendue, et cette tendance est illustrée à la **figure 4.7 (b)**, où les modèles symétriques opposés pour les résonances ω et 2ω se produisent aux énergies supérieures. La sensibilité SHG typique à $\lambda_f=1064$ nm est trouvée égale à $d_{33}=\chi^{(2)}_{zzz}/2=1.38\text{pm/V}$ en accord avec ceux calculés de **4.4 pm/V** [30] et **2 pm/V** [31] pour les matériaux $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et $\text{ZnBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, respectivement.

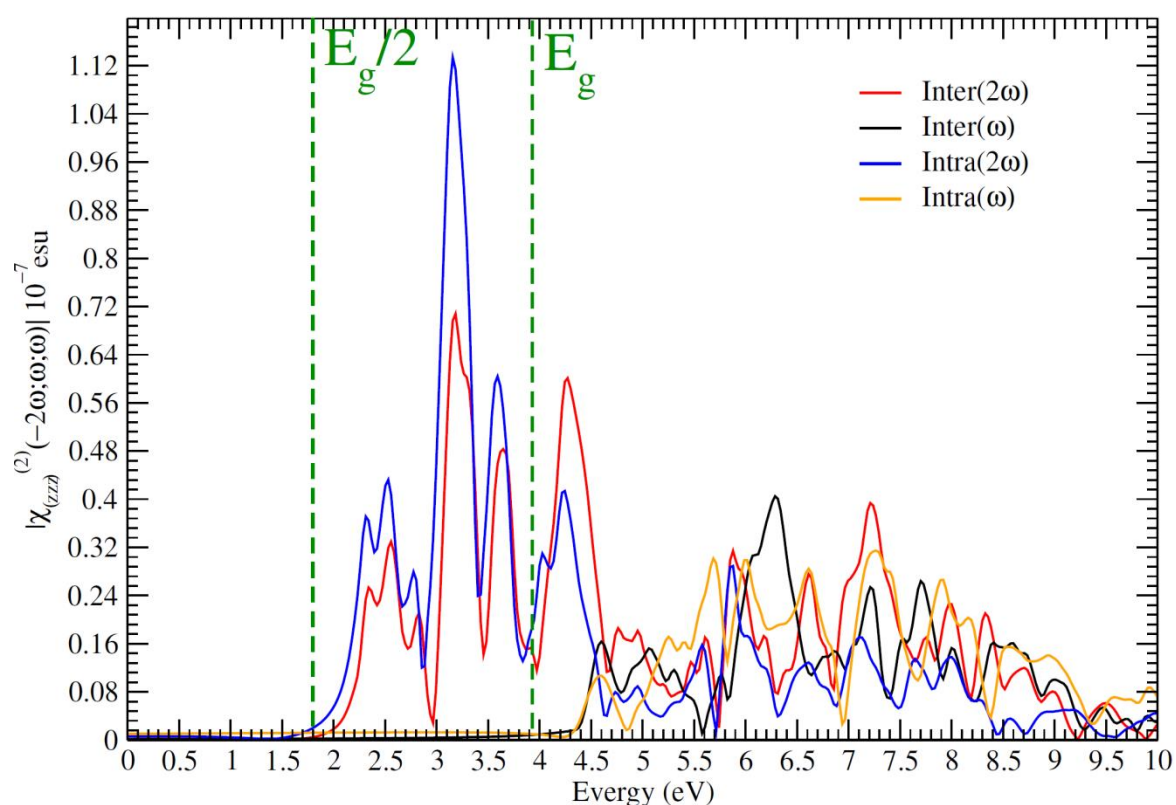


Figure4. 8 : la valeur absolue de la contribution des bands intra -2ω -et Inter- $2\omega/\omega$ du composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

Dans cette partie, une étude théorique a été effectuée, incluant les calculs de type ab initio à la base de la théorie DFT ainsi qu'une analyse basée sur la topologie des densités d'électrons. Nos calculs présentent une première tentative d'analyse des propriétés électroniques, de liaison et optiques du monocristal $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les paramètres structuraux trouvés en accord avec les composantes élastiques calculées affirment la stabilité mécanique du composé étudié dans sa structure hexagonale. L'examen plus approfondi des propriétés mécaniques, comme le module de Young et ses propriétés connexes, indique le comportement fragile du matériau étudié. En outre, le calcul de la structure de bande suggère que le composé titre a un large écart de bande

indirect. Cela nous permet de stipuler que le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ devrait avoir des seuils de dommages laser élevés par rapport aux oxydes NLO commerciaux. Plusieurs mappings intéressants entre les atomes et les polyèdres ont été révélés par l'analyse topologique de la densité de charge. Comme indiqué ci-dessous, la distorsion est causée par la stéréochimie paire active de p/s-cation (Bi^{3+}) qui est l'une des plus remarquables facteurs responsables de l'amélioration de la distorsion octaèdre dans le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

- En fait, Cette distorsion renforce les moments dipolaires, qui augmentent la susceptibilité électrique globale. La prédiction du spectre d'absorption a montré que le cristal présente une grande transparence dans la partie UV du spectre. En outre, le calcul de la biréfringence suggère que le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un cristal optique uni axial négatif, ce qui nous a permis d'examiner la condition d'appariement ou d'accord de phase pour le processus SHG, qui fait du $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ un cristal comme un bon matériau pour des applications optiques non linéaires. En plus de ses propriétés optiques intéressantes, l'efficacité SHG du cristal $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peut être attribuée à l'effet synergique entre la polarisation et l'alignement des octaèdres irréguliers multiple $\text{SrO}_6/\text{BiO}_3$, ainsi qu'en raison de la l'activité stéréochimique des électrons de Bi^{3+} . Selon nos résultats, la susceptibilité dominante du second ordre est le composant nommé d_{33} . Ce dernier a donné une valeur de 3.6 fois celle de KDP, ce qui rend $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ très prometteur en tant que matériau UV NLO. Le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peut être utilisé pour absorber des sources lumineuses inférieures à 200 nm. Ce type de matériau est en grande demande pour divers industriels et applications médicales, comme les applications micro lithographiques et chirurgie oculaire réfractive. Les lasers à semi-conducteurs basés sur la conversion de fréquence dans le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peuvent générer une lumière UV profonde à bande étroite et à haut taux de répétition avec une courte durée d'impulsion et ont (potentiellement) une durée de vie plus longue et coûts d'exploitation plus faibles que les lasers excimères.

Bibliographie :

[1] O. Krogh Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B **12**, 3060 – Published 15 October (1975) .

[2] T. Müller, S. Sharma, E. K. U. Gross, and J. K. Dewhurst , Phys. Rev. Lett. **125**, 256402 – Published (12) (2020).

[3] J.R. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B Condens. Matter **45** (1992) 13244e13249.

[4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made Simple, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.

[5] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 226401.

[6] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Phys. Rev. B **47** (1993) 13164.

[7] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented plane wave method e-print arXiv: cond-mat/ 0402523.

[8] T. Ouahrani, Otero-de-la-Roza, M. Mebrouki, V. Luana, R. Khenata, B. Amrani, ~ First-principles study of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of Ga₂PSb ternary chalcopyrite, Eur Phys J B **72** (2009) 361.

[9] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, J. Chem. Phys. **92** (1990) 5397.

[10] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, (1990).

[11] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luana, CRITIC2: a program for real-space ~ analysis of quantum chemical interactions in solids, Comput. Phys. Commun. **185** (2014) 1007e1018.

[12] T. Ouahrani, Chemical and physical insight on the local properties of the phosphides XSiP₂ (X $\frac{1}{4}$ Be, Mg, Cd, Zn and Hg) under pressure: from first principles calculations, Eur Phys J B **86** (9) (2013) 369.

[13] V.P. Singh, H.S. Kushwaha, R. Vaish, Photocatalytic study on SrBi₂B₂O₇ (SrOBi₂O₃-B₂O₃) transparent glass ceramics, Mater. Res. Bull. **99** (2018) 453e459,

[14] J. Barbier, L.M.D. Cranswick, The non-centrosymmetric borate oxides, MBi₂B₂O₇ (M $\frac{1}{4}$ Ca, Sr), J. Solid State Chem. **179** (2006) 3958e3964,.

[15] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, The Materials Project: a materials genome approach to accelerating materials innovation, *Apl. Mater.* 1 (1) (2013), 011002.

[16] Y. Le Page, P. Saxe, Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104104.

[17] X. Zhang, W. Huang, H. Ma, H. Yu, W. Jiang, First-principles prediction of the physical properties of ThM₂Al₂₀ (M^{1/4} Ti, V, Cr) intermetallics, *Solid State Commun.* 284e286 (2018) 75e83.

[18] S. Zhu, X. Zhang, J. Chen, C. Liu, F. Wang, Insight into the elastic, electronic properties, anisotropy in elasticity of Manganese Borides, *Vacuum* 165 (2019) 118e126.

[19] X. Zhang, W. Huang, J. Chen, C. Liu, W. Jiang, Phase stability, elastic, anisotropic and thermodynamic properties of GdT₂Al₂₀ (T^{1/4}Ti, V, Cr) compounds: a first-principles study, *Vacuum* 157 (2018) 312e319.

[20] Y. Lv, X. Zhang, W. Jiang, Phase stability, elastic, anisotropic properties, lattice dynamical and thermodynamic properties of B₁₂M (M^{1/4}Th, U, Np, Pu) dodecaborides, *Ceram. Int.* 44 (2018) 128e135.

[21] X. Zhang, J. Chen, F. Wang, X. Chen, H. Ma, D. zhiLi, C. Liu, H. Guod, Insight into the elastic and anisotropic properties of BiMg₂MO₆ (M^{1/4} P, as and V) ceramics from the first-principles calculations, *Ceram. Int.* 45 (2019) 11136e11140.

[22] L. Wu, Y. Bai, L. Wu, H. Yi, Y. Kong, Y. Zhang, J. Xu, Sm^{3p} and Eu^{3p} co-doped SrBi₂B₂O₇: a red-emitting phosphor with improved thermal stability, *RSC Adv.* 7 (2017) 1146.

[23] L. Li, Y. Wang, B.H. Lei, S. Han, Z. Yang, K.R. Poeppelmeier, S. Pan, A new deepultraviolet transparent orthophosphate LiCs₂PO₄ with large second harmonic generation response, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 9101e9104.

[24] C.T. Chen, in: V.S. Letokhov, C.V. Shank, Y.R. Shen, H. Walther Harwood (Eds.), *Development of New Nonlinear Optical Crystals in the Borate Series*, Academic, Chur,(1993).

[25] C. Chen, T. Sasaki, R. Li, Y. Wu, Z. Lin, Y. Mori, Z. Hu, J. Wang, S. Uda, M. Yoshimura, Y. Kaneda, *Nonlinear Optical Borate Crystals*, vol. 12, WileyVCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr Weinheim, Germany, (2012), p. 69469.

[26] J. Lin, M.-H. Lee, Z.-P. Liu, C.C. Chris, J. Pickard, Mechanism for linear and nonlinear optical effects in b-BaB₂O₄ crystals, *Phys. Rev. B* 60 (19) (1999) 15.

[27] W. Zhang, H. Yu, H. Wu, P.S. Halasyamani, Phase-Matching in nonlinear optical compounds: a materials perspective, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2655e2668.

- [28] D.A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, Phys. Rev. 1134 N.B. Stambouli et al. / Journal of Alloys and Compounds 803 (2019) 1127e1135 126 (1962) 1977e1979.
- [29] A.Authier, International Tables for Crystallography, kluwer academic publishers dordrecht/boston/london,(2003).
- [30] 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 of MBi₂B₂O₂ (M^{1/4}Ca,Zn) compounds, J. Appl. Phys. 113 (2013), 083505.
- [31] A.H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck, Specific features of second order optical susceptibilities for a complex borate crystal Bi₂ZnB₂O₇: experiment and theory, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 11 (2007) 33e39.

Conclusion générale

Dans le présent document, une étude théorique est réalisée, comprenant à la fois des calculs DFT ab- initio et une analyse basée sur la topologie des densités d'électrons. Notre travail présente une première tentative d'analyse des propriétés électroniques, de liaison et optiques du monocristal de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Les paramètres structuraux sont en accord avec les paramètres expérimentaux.

Les composantes élastiques calculées affirment la stabilité mécanique du composé étudié dans sa structure hexagonale. En outre, un examen plus approfondi des propriétés mécaniques, telles que le module de Young et ses propriétés connexes, indique un comportement fragile du matériau étudié.

En revanche, le calcul de la structure de bande suggère que le composé titre possède une large bande interdite indirecte. Cela nous permet de supposer que $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ devrait avoir des seuils de dommages laser élevés et souhaités par rapport aux oxydes NLO commerciaux.

L'analyse topologique de la densité de charge a permis de mettre en évidence plusieurs correspondances intéressantes entre les atomes et les polyèdres.

- Comme indiqué dans notre travail, la distorsion est causée par la paire solitaire stœchiométrique active du cation p/s (Bi^{3+}), qui est l'un des facteurs notables responsables de l'augmentation de la distorsion octaédrique dans le composé $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Cette distorsion augmente les moments dipolaires locaux, ce qui accroît la susceptibilité électrique globale.
- La prédiction du spectre d'absorption a montré que le cristal présente une grande transparence dans la partie UV du spectre.
- De plus, le calcul de la biréfringence suggère que le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est un cristal optique uni axial négatif,

Nos calculs nous ont aussi permis d'examiner la condition d'adaptation de phase pour le processus SHG, ce qui fait du monocristal de $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ un bon matériau non linéaire.

D'après les résultats de notre étude, on a montré que les propriétés optiques du monocristal $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peuvent être attribuées à l'effet synergique entre la polarisation et l'alignement des multiples couches d'ions entre la polarisation et l'alignement des multiples octaèdres irréguliers de $\text{SrO}_6/\text{BiO}_3$, de même que, en raison de l'activité stéréochimique des électrons à paires solitaires multiples de Bi^{3+} . En conséquence, ces caractéristiques nous poussent à étudier les propriétés optiques non linéaires du matériau en question.

D'après nos résultats, la composante dominante de la susceptibilité de second ordre est le d_{33} , dont la valeur est 3.6 fois plus élevée que celle du KDP, ce qui rend $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ très prometteur en tant que matériau UV NLO. De cette manière, le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peut être utilisé pour absorber des sources de lumière inférieures à 200 nm.

Ce type de matériau est très demandé pour diverses applications industrielles et médicales, telles que les applications micro lithographiques et la chirurgie réfractive de l'œil.

Les lasers à l'état solide basés sur la conversion de fréquence dans le $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ peuvent générer une lumière UV profonde à bande étroite et à taux de répétition élevé avec une courte durée d'impulsion et ont (potentiellement) une durée de vie plus longue et des coûts d'exploitation plus faibles que les lasers à excimère.

Comme perspectives, il serait intéressant de regarder aussi d'autres propriétés liées à la photo-reugénèse de notre composé à savoir la capacité à adsorber des molécules ou atomes. Ceci pourra ouvrir une perspective pour l'utilisation de matériaux dans la photo catalytique.

Annexe