

N°d'ordre :

**Université de Saïda– Dr. Moulay Tahar  
Faculté des Sciences**

## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

### **Doctorat 3ième Cycle**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Filière : Physique**

Par :

**MEBKHOUT Omar**

Thème :

**Prédiction des propriétés chimico-physiques par une  
analyse de la fonction de localisation électronique des  
composés cristallins : étude du premier principe**



Thèse soutenue le **15/04/2019** devant le jury composé de :

<b>N°</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
<b>01</b>	EL KEURTI Mohammed	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Président
<b>02</b>	OUAHRANI Tarik	Prof	Ecole supérieur en sciences et techniques Tlemcen	Rapporteur
<b>03</b>	LASRI Boumediene	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
<b>04</b>	MESKINE Mohammed	Prof	Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar	Examineur
<b>05</b>	MOKADDEM Allel	Prof	Centre Universitaire d'El Bayadh	Examineur
<b>06</b>	HABCHI Mohammed	MCA	Ecole supérieur en sciences et techniques Tlemcen	Examineur

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>vii</b>
0.1 Références . . . . .	5
<b>1 Avant-propos</b>	<b>7</b>
1.1 La polarisabilité . . . . .	8
1.2 Références . . . . .	25
<b>2 Techniques d'analyse de la densité électronique</b>	<b>27</b>
2.1 Théorie quantique des atomes dans une molécules "QTAIM" : . . . . .	29
2.2 Application de la théorie "QTAIM" dans la polarisabilité est l'hyperpolarisabilité : . . . . .	44
2.3 La fonction de localisation de l'électron "ELF" . . . . .	57
2.4 Références . . . . .	63
<b>3 Résultats et discussions</b>	<b>67</b>
3.1 Calculs et optimisation . . . . .	69
3.2 Propriétés globales : . . . . .	70
3.3 Propriétés locales : . . . . .	80
3.4 Références . . . . .	92

# Liste des figures

1.1	Ici, la polarisabilité reflète la taille de la séparation des charges qui se produit quand un champ électrique extérieur est appliqué à une particule. En (a) on a la distribution de charge sphérique dans un atome d'hydrogène. En (b), le centre de distribution des électrons qui est décalé par rapport au cœur nucléaire. cela donne lieu à un moment dipolaire induit. . . . .	11
1.2	L'énergie est calculée en appliquant le champ électrique dans deux séquences différentes, (a) d'abord augmenter le champ le long de $x$ puis le long de $y$ . (b) Augmenter le champ le long de $y$ d'abord, puis le long de $x$ . Puisque l'énergie (le travail) est conservée, elle doit être indépendante du chemin. . .	13
1.3	Diagramme du niveau d'énergie montrant les processus de diffusion de Stokes (a) et antiStokes (b). . . . .	19
1.4	Diagramme du niveau d'énergie montrant le processus d'émission de deux photons caractérisés par le second terme de l'équation. (1.52). . . . .	22
2.1	Champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de la densité de charge[1]. . . . .	30
2.2	Champ de gradient du méthanal . . . . .	30
2.3	Carte du contour de la densité électronique pour le diborane dans le plan des atomes d'hydrogène terminaux. La valeur de la densité est arbitrairement arrêtée au niveau des positions du noyau de bore. Les cartes schématisées ci-dessous, illustrent les trajectoires tracées par les vecteurs de gradient de la densité $\vec{\nabla}\rho(r)$ . La carte de contour est recouvert par les trajectoires de $\vec{\nabla}\rho(r)$ associées aux liaisons cps qui définissent les chemins de liaison et l'intersection des surfaces interatomiques avec le plan du diagramme. . .	32
2.4	Maximas et minimas en une et deux dimensions, en tenant compte également du point critique de selle (2.4A). La figure en dessous (2.4B) est un affichage des trajectoires qui se terminent en un point critique (3,-1) et définissent la surface interatomique, et des deux trajectoires qui prennent naissance à ce point et définissent le chemin de liaison [2]. . . . .	33

2.5	La densité électronique (à gauche) et le champ de vecteurs de gradient (à droite) de la densité dans le plan moléculaire de $\text{BF}_3$ . Les flèches bleues reliant les noyaux tracent aux chemins de liaisons. Les flèches rouges délimitant le bassin atomique traçant les intersections des surfaces de flux nul avec le plan. Les petits cercles dessinés sur les trois chemins de liaison sont les points critiques (BCP) de la liaison B-F. L'intersection d'une surface arbitraire dans le plan de la figure, la ligne droite sur la partie inférieure droite de (a), est montrée comme étant traversée par des vecteurs de gradient et il est contrasté avec une surface de flux nul. (b) Quatre bassins en trois dimensions de la densité d'atomes et groupements d'atomes de $\text{BF}_3$ . . . . .	36
2.6	Graphique moléculaire de cubane (a) et 4-méthyl-1,12-difluoro[4]héliène (b) : montrant les chemins de liaisons et les différents points critiques : points critiques nucléaires (C,H,F), points critiques de liaison, d'anneau et de cage . . .	39
2.7	Courbe du contour de la densité électronique du CO, montrant les magnitudes et les directions des dipôles atomiques et de transfert de charge (les longueurs des flèches sont proportionnelles aux magnitudes des dipôles). La tête d'une flèche pointe vers l'extrémité négative d'un dipôle. Le moment dipolaire moléculaire est donné par la somme vectorielle des termes de transfert de charge $\mu_{\text{CT}}$ . . . . .	45
2.8	Contours de densité électronique de la para-nitroaniline dans le plan nucléaire, recouverts de surfaces interatomiques (gras) et de liaisons de liaison (semi-gras). . . . .	50
2.9	Effet d'un champ électrique fini (0,05 a.u.) appliqué le long de l'axe z de la para-nitroaniline en termes de contours de densité électronique, de surfaces interatomiques (gras) et de chemins de liaison (semi-gras) dans le plan nucléaire. Les pointillés correspondent à la présence du champ alors que les traits pleins correspondent à l'absence du champ. . . . .	56
2.10	La structure des couches de l'atome de chlore. Les couches sont indiquées par des lettres majuscules et le nombre des électrons sont donnés au bas des pics [43]. . . . .	60
2.11	La structure de la couche de l'atome de potassium. Les couches sont indiquées par des lettres majuscules et le nombre des électrons sont donnés au bas des pics [43]. . . . .	60
2.12	Les domaines de localisation ELF . . . . .	63
3.1	Représentation structurale : -(a) chalcopirite défective ( $\text{sp } \bar{1}\bar{4}$ ) -(b) kèsterite ( $\text{sp } \bar{1}\bar{4}$ ) -(c) stannite ( $\text{sp } \bar{1}\bar{4} 2\text{m}$ ). . . . .	71
3.2	Structure Zinc-blende . . . . .	72
3.3	Zone du Brillouin de la structure tétragonale; les chemins des points de hautes symétries est sont aussi représentés . . . . .	72

---

3.4	Structure de bande de quelques composés $Cu_2ZnYX_4$ calculée par la EVGGA, montrant le niveau de Fermi au niveau zéro eV. . . . .	74
3.5	Structure de bande du composé $Cu_2ZnGeS_4$ calculée par les potentiels EV-GGA (a) et la mBj (b). . . . .	76
3.6	Densité totale des composés $Cu_2ZnGeS_4$ dans sa structure chalcopyrite défensive associée a sa structure de bande . . . . .	76
3.7	Densités des états partielles des composés DC $Cu_2ZnGeS_4$ , $Cu_2ZnSiS_4$ et $Cu_2ZnSnS_4$ . . . . .	77
3.8	Parties imaginaires de la fonction diélectrique des composés DC. . . . .	82
3.9	Valeur absolue de la fonction $\chi^{(2)}$ des composés DC $Cu_2ZnGeS_4$ , $Cu_2ZnSiS_4$ et $Cu_2ZnSnS_4$ . . . . .	83
3.10	Distorsion de l'isosurface des bassins ELF le long des 9 composés. Ici, les boules en noire représentent les attracteurs BCP. dans cette représentation, nous avons pris soins d'isoler la densité autour des unités $YX_4$ . . . . .	88
3.11	Représentation 3D des domaines de localisation ELF (avec un isosurface de $\eta = 0.84$ ) du composé $Cu_2ZnSiS_4$ . En utilisant le Code de couleur indiqué dans le tableau au dessous; vert : bassin de liaison V(S, Si), rouge : bassins de valence V(S). points bleus clairs : carte de contour de la densité électronique ( $\rho = 0.07 e.bohr^3$ ). . . . .	90

# Liste des tableaux

2.1	Contributions atomiques et de liaison (en a.u.) au moment dipolaire de l'axe z de la para-nitroaniline. . . . .	52
2.2	Contributions atomiques (en a.u.) aux principaux composants du tenseur de polarisabilité électrique de la para-nitroaniline. . . . .	56
2.3	Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique. . . . .	61
3.1	Calcul des gaps énergétiques comparés aux données expérimentales et théoriques de la Réf.[11]. . . . .	75
3.2	Paramètres du réseau ( $a$ et $c$ en Å), module de compressibilité ( $B_0$ en GPa) et constantes élastiques ( $C_{ij}$ en GPa) des composés étudiés dans les structures DC et KS. on peut aussi y voir, le module de compressibilité dans la l'approche de Voigt ( $B_V$ ) et de Reuss ( $B_R$ ) tous donnés en unité de GPa. . . . .	79
3.3	Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique ( $\epsilon$ ), de l'anisotropie ( $\delta\epsilon$ ), des indices de réfraction ( $n_0$ ) et de la biréfringence ( $\Delta n(0)$ ). L'indice de réfraction statique est calculé par la relation $n(0) = \sqrt{(1/2) \times \{(\epsilon_1^2(0) + \epsilon_2^2(0))^{1/2} + \epsilon_1(0)\}}$ et $\Delta n(0) = (n_0^\perp - n_0^\parallel)$ . . . . .	81
3.4	Calcul des susceptibilités du première $\chi^{(1)}$ , deuxième $\chi^{(2)}$ et troisième $\chi^{(3)}$ ordre des composés $Cu_2ZnGeS_4$ , $Cu_2ZnSiS_4$ et $Cu_2ZnSnS_4$ dans leurs structures DC. Ici $\chi^{(1)} = 4\pi\alpha/V$ , $\chi^{(2)} = 2\pi\beta/V$ et $\chi^{(3)} = 2\pi\gamma/(3V)$ . $V$ est le volume de la maille; toutes les susceptibilités sont en a.u . . . . .	83
3.5	Volumes AIM ( $bohr^3$ ), charges $q$ (électrons) et $ M1 $ (electrons.bohr) de Composés $Cu_2ZnYS_4$ ( $Y = Si, Ge, Sn$ ). . . . .	85
3.6	Positions atomiques des charges et des moments dipolaires suivant les axes X, Y et Z du composé $Cu_2ZnGeS_4$ , ici $ \mu(\Omega)  = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$ . . . . .	86
3.7	Calcul du moment électrostatique atomique du second ordre(moment Quadrupolaire) du composé $Cu_2ZnGeS_4$ . . . . .	87
3.8	Positions atomiques des charges et des moments dipolaires suivant les axes X, Y et Z du composé $Cu_2ZnSiS_4$ , ici $ \mu(\Omega)  = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$ . . . . .	87
3.9	Calcul du moment électrostatique atomique du second ordre(moment Quadrupolaire) du composé $Cu_2ZnSiS_4$ . . . . .	89

---

3.10 Positions atomiques des charges et des moments dipolaires suivant les axes X, Y et Z du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , ici $ \mu(\Omega)  = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$ . . . . .	89
3.11 Calcul du moment électrostatique atomique du second ordre(moment Quadripolaire) du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . . . . .	90
3.12 Analyse de la population ELF des composés $\text{Cu}_2\text{ZnYS}_4$ ( $Y = \text{Si, Ge, Sn}$ ) $\bar{N}$ en électrons, volume du bassin en $\text{bohr}^3$ , $p_{XY}$ est l'indice de polarité de la liaison. La numérotation des bassins est donnée en accord avec la Figure3.11. . . . .	92

## Remerciements

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Mr. OUAHRANI Tarik Professeur à L'École supérieure en sciences appliquées qui m'a dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Il m'a guidé pendant tout ce temps, avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur. Ses nombreuses idées ainsi que son sens du détail, et sa rigueur scientifique sont pour beaucoup dans la qualité de ce travail. Ce fut un réel plaisir de travailler avec lui.

Un grand merci à Mr. LASRI Boumediene, codirecteur de thèse et Professeur à l'Université Tahar Moulay de Saida, pour son aide, et sa ponctualité, et sa qualité scientifique.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr. EL KEURTI Mohammed, Professeur à Université Tahar Moulay de Saida, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. MESKINE Mohammed, Maître de conférences classe A à l'Université Tahar Moulay de Saida, Mr. MOKADDEM Allel Maître de conférences classe A à l'Université de Saïda, et Mr. HABCHI Mohammed Maître de conférences classe A à l'école supérieur en sciences et technique-Tlemcen pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

Je remercie aussi Mr. Julien PILME, Maître de Conférences HDR au Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université de Paris, qui sans lui, ce travail n'aurait pas vu voir le jour.

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

**Résumé :**

Nous effectuons dans cette thèse des calculs intensifs dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de prédire avec précision la stabilité dynamique et les propriétés électroniques des composés quaternaires de la famille  $\text{Cu}_2\text{ZnYX}_4$  ( $x=\text{S, Se, Te, Y}=\text{Si, Ge, Sn}$ ). L'accent est également placé sur la compréhension des propriétés d'optiques non linéaires des composés appartenant à la phase des chalcopyrites défectueux. L'analyse de la topologie de la fonction de localisation d'électrons (ELF) est mise en exerce, celle-ci démontra sa puissance pour fournir un point de vue microscopique de la liaison chimique de nos composés. Une relation entre la polarisation des liaisons atomique et des contributions atomiques originaire des dipôles électriques est mise en évidence dans les composés chalcopyrites défectives. En fait, ce qui rend ce composé plus intéressant est une riche collection de liaisons à différents comportements. On montre aussi que les attracteurs ELF ne se localisent pas systématiquement sur le point médiateur de la liaison et que leur localisation dépend plutôt de la différence d'électronégativité entre les atomes formant la liaison X-Y et sur la nature de l'environnement chimique. En particulier, nous montrons que le transfert de charge reste généralement la principale cause à la contribution dipolaire de liaison locale. Le composé qui présente le doublet perturbé de l'atome S est le plus prometteur pour les propriétés optiques non linéaires.

**Mots clés :** Théorie de la fonctionnelle densité (DFT), fonction de localisation d'électrons (ELF).

**Abstract :**

Nous effectuons dans cette thèse des calculs intensifs dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de prédire avec précision la stabilité dynamique et les propriétés électroniques des composés quaternaires de la famille  $\text{Cu}_2\text{ZnYX}_4$  ( $x=\text{S, Se, Te, Y}=\text{Si, Ge, Sn}$ ). L'accent est également placé sur la compréhension des propriétés d'optiques non linéaires des composés appartenant à la phase des chalcopyrites défectueux. L'analyse de la topologie de la fonction de localisation d'électrons (ELF) est mise en exerce, celle-ci démontra sa puissance pour fournir un point de vue microscopique de la liaison chimique de nos composés. Une relation entre la polarisation des liaisons atomique et des contributions atomiques originaire des dipôles électriques est mise en évidence dans les composés chalcopyrites défectives. En fait, ce qui rend ce composé plus intéressant est une riche collection de liaisons à différents comportements. On montre aussi que les attracteurs ELF ne se localisent pas systématiquement sur le point médiateur de la liaison et que leur localisation dépend plutôt de la différence d'électronégativité entre les atomes formant la liaison X-Y et sur la nature de l'environnement chimique. En particulier, nous montrons que le transfert de charge reste généralement la principale cause à la contribution dipolaire de liaison locale. Le composé qui présente le doublet perturbé de l'atome S est le plus prometteur pour les propriétés optiques non linéaires.

**Mots clés :** Théorie de la fonctionnelle densité (DFT), fonction de localisation d'électrons (ELF).

# Introduction générale

L'origine de certaines propriétés des solides tels que les propriétés d'optiques non-linéaire restent encore peu connue, car cette connaissance se heurte souvent à l'insuffisance des modèles théoriques. Comme ces propriétés sont dépendante du type de liaisons chimiques et aux paires électroniques liées ou non, elles se singularisent si elles ne s'adaptent pas au modèle VSEPR de R. J. Gillespie [1] (sigle de l'anglais Valence Shell Electron Pair Repulsion, en français RPECV : « répulsion des paires électroniques de la couche de valence »). Ce dernier donne une vision de l'atome pour laquelle la notion de paires électroniques est centrale. Plus tard, La mécanique quantique apporta une description rigoureuse des systèmes moléculaires mais aux prix d'une vision délocalisée de la matière. Cependant, l'introduction du concept de densité de probabilité restaurera cette vision en la rendant localisée. De même, il donna une description des densités de paires, ce qui permettra de construire une assise théorique aux concepts de paires d'électrons.

L'analyse topologique est une approche qui a ajouté une nouvelle perspective à la liaison chimique, ainsi qu'à la prédiction des propriétés électroniques et optiques du solide. Celle si constitue un outil puissant basée sur la théorie quantique de l'atomes dans les molécules « Quantum Theory of Atoms in Molecules" abrégé par « QAIM » [2]. Cette dernière fournit un cadre théorique pratique pour la partition de l'espace moléculaire en bassins d'attracteurs ayant une signification chimique claire. Ces bassins correspondant à différentes régions de l'espace, qui permis de définir des chemins de liaison et des points spéciaux appelées points critiques. De ce fait, l'analyse topologique de la liaison chimique a connu une évolution importante et son formalisme a été adapté à de nombreuses fonctions de la densité comme la fonction de localisation électronique (ELF) de Becke et Edgecombe publiée en 1990. Cette topologie a été analysée par la suite par Silvi et Savin [1; 3]. Actuellement, cette analyse est considérée parmi les meilleures approches jugées efficace pour la prédiction de certaines propriétés physico-chimiques.

Comprendre la liaison et les propriétés électroniques des cristaux non Centro symétriques est primordial pour améliorer la production de sources de rayonnement accordables et cohérentes, telles que les oscillations optiques paramétriques (OPO) (L'OPO est fondamental pour un résonateur optique cristal). La génération de deuxième harmonique (SHG) est l'une des propriétés les plus impliquées dans ces OPO. En fait, l'intérêt principal des OPO construits est de produire des longueurs d'onde de signal et de repos, qui sont déterminées par une condition d'adaptation de phase, pouvant être assorties

dans de larges plages. Pour cette tâche, les matériaux possédant des caractéristiques optiques non linéaires sont essentiellement utilisés pour la conversion de fréquence paramétrique non linéaire. À ce jour, un grand nombre de matériaux se sont révélés être des SHG-actifs; Cependant, l'origine microscopique de cette propriété n'est pas bien étudiée. En fait, l'une des conditions préalables pour disposer d'un matériau dans d'excellentes conditions est plutôt obtenue par un décentrement des ions dans le groupe des polyèdres. Sa structure nécessite une distorsion non concentrique ou structurelle du cation avec un effet de Jahn – Teller du second ordre. Ou, dans les cas les plus fréquents, nous avons un déplacement polaire des centres de cations et une distorsion due à une paire de cations stéréochimiquement active. De plus, le cristal d'optique non linéaire (NLO) dépend non seulement du coefficient NLO du cristal, mais également de ses propriétés optiques linéaires, telles que la biréfringence, le bord d'absorption, l'homogénéité optique et le seuil de dommage, ainsi que les propriétés physico-chimiques du cristal. Par exemple, dans les matériaux inorganiques, qui associent plusieurs critères NLO, la polarisabilité macroscopique est souvent un signe des environnements de coordination asymétriques des cations. La combinaison de cations de métaux de transition  $d^0$  en tant que cations de paires isolées telles que  $Pb^{2+}$  et  $Bi^{3+}$   $Mo^{6+}$ , est une stratégie efficace pour améliorer les propriétés des SHG. L'ajout d'un tel cation augmente l'effet de la polarisation en renforçant l'interaction des orbitales  $s$  et  $p$  du cation métallique avec l'anion  $p$ . Bien que l'examen de la liaison dans ces situations soit important; le point de vue microscopique sur ces phénomènes peut être particulièrement intéressant.

Dans cette thèse, nous allons essayer de mettre en évidence les propriétés élastiques, électroniques et optiques de la famille de composés  $Cu_2ZnYX_4$  cristallisant dans trois structures importantes : chalcopyrite défective, k sterite et stannite. La possibilité d'obtenir des charges atomiques via les approches QAIM et ELF autorise le calcul de dipôles et multi pôles. Cet outil est essentiel car il nous permettra d'analyser l'origine des propriétés électroniques, et optiques que ce soit linéaire ou non linéaire de ces composés. Ici, on s'intéresse plutôt à la polarisation des liaisons et à leurs polarisabilités atomiques. Nous étudierons l'origine des dipôles électriques, en fournissant un point de vue microscopique de la liaison chimique.

Ce manuscrit s'organise en trois parties, en premier lieu, un premier chapitre est présenté donnant les propriétés globales de la polarisabilité linéaire. Le chapitre suivant, couvrira et présentera le formalisme théorique dans lequel a été effectué ce travail. Une grande attention a été portée sur les deux puissants modèles, celui de la méthode de l'atome dans une molécule (AIM) [4] et la méthode d'analyse de la fonction de localisation électronique (ELF) [3].

Le troisième chapitre sera consacrée aux résultats de nos calculs. Il est partagé en quatre petites parties. Il débutera par introduire une partie contenant les détails de calculs; ensuite les propriétés structurales élastiques y sont aussi traitées. Une dernière partie sera consacrée à l'essentiel de notre travail ou nous allons traiter les propriétés

d'optique qui comprend l'analyse des propriétés optique non linéaire et l'analyse AIM et ELF. Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes notamment pour la découverte des origines des propriétés optiques non linéaires par l'approche AIM et ELF.

## 0.1 Références

- [1] B. Silvi and A. Savin, "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions," *Nature*, vol. 371, no. 6499, pp. 683–686, 1994. [3](#)
- [2] W. Kutzelnigg, "Atoms in molecules. a quantum theory.(reihe : International series of monographs on chemistry, vol. 22.) von rfw bader. clarendon press, oxford, 1990. xviii, 438 s., 50.00.–isbn 0-19-855168-1," *Angewandte Chemie*, vol. 104, no. 10, pp. 1423–1423, 1992. [3](#)
- [3] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems," *The Journal of chemical physics*, vol. 92, no. 9, pp. 5397–5403, 1990. [3](#), [4](#)
- [4] R. F. w. Bader, *atoms in molecules a quantum theory*. international series of monographs on chemistry, 2011. [4](#)

# Chapitre 1

## Avant-propos

*« The field of nonlinear spectroscopy has matured rapidly but still has much potential for further exploration and exploitation. The applications in chemistry, biology, medicine, materials technology, and especially in the field of communications and information processing are numerous. Alfred Nobel would have enjoyed this interaction of physics and technology »*

---

Nicolaas Bloembergen, Nobel  
Lecture, 1981

### Sommaire

---

<b>1.1 La polarisabilité</b> . . . . .	<b>8</b>
1.1.1 Relations de base de la polarisabilité : . . . . .	8
1.1.2 Scalaires et tenseurs de polarisabilités : . . . . .	10
1.1.3 Polarisabilités statiques et dynamiques : . . . . .	15
1.1.4 Généralité sur la polarisabilité : le tenseur de diffusion . . . . .	19
<b>1.2 Références</b> . . . . .	<b>25</b>

---

## 1.1 La polarisabilité

### 1.1.1 Relations de base de la polarisabilité :

Nous présentons dans ce chapitre une description détaillée de la polarisabilité via la théorie de la diffusion. De ce fait, nous allons donner la plupart des définitions et des relations de base impliquant la polarisabilité.

Il est connue que, lorsqu'une particule neutre est placée dans un champ électrique externe faible  $\vec{E}$ , la polarisabilité  $\alpha$  est la quantité fondamentale qui relie le moment dipolaire  $\vec{p}$  au champ électrique, il en résulte

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1.1)$$

Comme le montre l'équation (1.1) la polarisabilité est une constante de proportionnalité entre le moment dipolaire induit dans une particule et le champ qui induit ce moment. Si nous supposons que  $r_i$  est la position de l'électron  $i$  dans la particule. Nous obtenons pour tous les électrons :

$$r = \sum_{\text{tous électrons}} r_i \quad (1.2)$$

En général, la polarisabilité est un tenseur qui dépend de la fréquence  $\omega$  du champ induisant. Donc, en utilisant la théorie de perturbation, on peut dériver la polarisabilité dynamique pour une particule dans l'état de base noté  $|n\rangle$  comme suit :

$$\alpha(\omega) = \frac{2e^2}{3\hbar} \sum_k \frac{\omega_{kn} |\langle k|r|n\rangle|^2}{(\omega_{kn} - \omega - i\frac{\Gamma_k}{2})(\omega_{kn} + \omega + i\frac{\Gamma_k}{2})} \quad (1.3)$$

$\Gamma_k$  est la largeur totale à mi-hauteur des raies du niveau excité  $|k\rangle$ ,  $e$  est la charge électronique, et  $\omega_{kn}$  correspond à la fréquence de Bohr entre les deux niveaux d'énergie  $|k\rangle$  et  $|n\rangle$ .

L'équation (1.3) correspond à la polarisabilité pour le cas le plus courant, celui d'une interaction avec le champ électrique dans lequel la polarisabilité scalaire domine. Un moyen très pratique pour exprimer la polarisabilité est d'utiliser les forces de l'oscillateur :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m_e} \sum_k \frac{f_{kn}}{(\omega_{kn} - \omega - i\frac{\Gamma_k}{2})(\omega_{kn} + \omega + i\frac{\Gamma_k}{2})} \quad (1.4)$$

ou  $f_{kn}$  est la force d'oscillateur d'absorption pour la transition  $\langle n | \rightarrow \langle k |$ , qui est une grandeur sans dimension est exprimée par la probabilité d'absorption ou d'émission d'un rayonnement électromagnétique dans les transitions entre les niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule :

$$f_{kn} = \frac{2m_e \omega_{kn}}{3\hbar} |\langle k | \hat{r} | n \rangle|^2 \quad (1.5)$$

ou  $\hat{r}$  représente l'opérateur de position de la mécanique quantique. Étant donné que pour de nombreux systèmes les forces d'oscillateur ont été mesurées ou calculées, alors l'Eq. (1.5) est un bon point de départ pour une estimation de la polarisabilité de ces systèmes.

Il est apparent qu'à partir de l'expression (1.4) de la polarisabilité donnée, que  $\alpha$  est une quantité complexe. La partie réelle correspond à la diffusion de la lumière par la particule, tandis que, la partie imaginaire correspond à l'absorption de la particule. La coupe transversale de photoabsorption à la fréquence  $\omega$ ,  $\sigma(\omega)$  est directement proportionnelle à la partie imaginaire de la polarisabilité :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (1.6)$$

Où  $c$  : est la vitesse de la lumière. La polarisabilité est un tenseur, dont les composantes cartésiennes sont désignées par  $\alpha_{ij}$  pour la définition de la polarisabilité scalaire,  $\alpha_0$  pour le tenseur (pour la définition du tenseur de polarisabilité) et la définition de la polarisabilité anisotropie  $\Delta\alpha$  à partir du tenseur de polarisabilité. La polarisabilité scalaire est définie comme étant :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} \text{Tr}(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (1.7)$$

Et l'anisotropie de la polarisabilité donnée par :

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2} [3\text{Tr}(\alpha^2) - (\text{Tr}(\alpha))^2] \quad (1.8)$$

L'anisotropie de la polarisabilité est importante dans les cas où une particule produit une différence importante de l'intensité de la lumière diffusée dans des directions différentes. La polarisabilité est liée à de nombreuses facteurs générales importantes d'un ensemble de particules, y compris la constante diélectrique  $\epsilon$ , l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction (coefficient d'atténuation)  $K$  et la susceptibilité électrique  $\chi$  [1]. La polarisabilité est liée à la constante diélectrique par l'équation de Debye.

$$\frac{4\pi}{3}N\alpha = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right) - \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1.9)$$

Où  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume,  $\mu_0$  est le moment dipolaire électrique permanent de la molécule,  $k$  est la constante de Boltzmann et enfin,  $T$  est la température absolue. Lorsque,  $\mu_0 = 0$ , elle est appelée la relation de Clausius-Mossotti [?]. Ce qui nous conduit à la relation de Lorentz-Lorenz qui montre le lien entre l'indice de réfraction et la polarisabilité moyenne  $\alpha_0$ .

$$\frac{4\pi}{3}N\alpha_0 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (1.10)$$

Le terme dipolaire doit être ajouté si la fréquence du rayonnement est inférieure ou grande à celle des fréquences angulaires de la molécule. Les équations de Lorentz et Clausius-Mossotti sont liées par la relation de Maxwell  $\varepsilon = n^2$ . Pour les milieux ou les molécules sont très espacées, l'indice de réfraction est proche de un, donc, nous avons :

$$n = 1 + 2\pi N\alpha_0 \quad (1.11)$$

### 1.1.2 Scalaires et tenseurs de polarisabilités :

Une particule neutre placée dans un champ électrique statique externe  $E$ , aura le noyau déplacé au centre de la distribution des électrons, alors la particule va acquérir un moment dipolaire  $p$ . Si le champ n'est pas important, et la réponse de la particule est isotrope : le moment dipolaire induit sera proportionnel au champ électrique, et on peut écrire :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1.12)$$

La constante de proportionnalité  $\alpha$  est appelée la polarisabilité de la particule. La figure 1.1 illustre le cas le plus simple, celle d'un atome.

Pour beaucoup de particules à symétrie sphérique, la polarisabilité est approximée par une seule constante scalaire. Dans ces cas, la polarisabilité est la même quelle que soit le sens du champ appliqué. On dit que la polarisabilité est isotrope. Toutefois, pour quelques atomes et pour de nombreuses molécules, la distribution de la charge sous l'application d'un champ électrique ne peut pas être caractérisée par une unique constante. Cela peut être le plus clairement compris en considérant une molécule diatomique simple

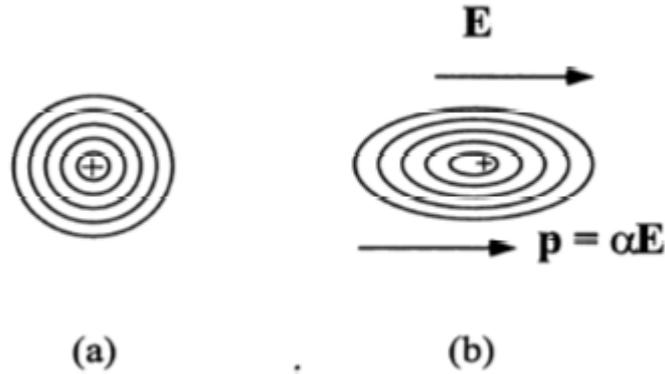


FIGURE 1.1 – Ici, la polarisabilité reflète la taille de la séparation des charges qui se produit quand un champ électrique extérieur est appliqué à une particule. En (a) on a la distribution de charge sphérique dans un atome d'hydrogène. En (b), le centre de distribution des électrons qui est décalé par rapport au cœur nucléaire. cela donne lieu à un moment dipolaire induit.

comme  $H_2$ , cette molécule n'a pas de moment dipolaire permanent, mais la répartition de la charge selon l'axe d'internucléaires est très longue par rapport à la distribution perpendiculaire à cet axe. Ainsi, nous nous attendons à ce que la séparation de charge est provoquée par un champ externe soit plus long de l'axe internucléaire que le long d'un axe perpendiculaire. En effet, pour  $H_2$ , la polarisabilité le long de l'axe de symétrie est de 30% plus grande que celle de la polarisabilité perpendiculaire à l'axe de symétrie.

Dans les molécules  $N_2$  et  $O_2$ , la polarisabilité de l'axe de symétrie est de 100% plus grande que celle de la polarisabilité dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie. Puisque la polarisabilité relie le champ électrique externe au moment dipolaire induit  $p$ , alors, la façon la plus générale pour transformer un vecteur ( $\vec{E}$ ), en un autre ( $p$ ) est par un tenseur cartésien de second rang (ou une matrice) :

$$p = \alpha E \quad (1.13)$$

Dans la notation matricielle :

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Dans la notation tensoriel par indices, nous pouvons écrire :

$$p_i = \alpha_{ij} E_j \quad (1.15)$$

Le tenseur cartésien de second rang  $\alpha_{ij}$  est donc écrit comme une somme d'un tenseur symétrique  $\alpha_{ij}^s$  avec un tenseur antisymétrique  $\alpha_{ij}^a$ , i.e.

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^s + \alpha_{ij}^a \quad (1.16)$$

$\alpha_{ij}^s \equiv \alpha_{ij} + \alpha_{ji} \equiv \alpha_{ji}^s$  et  $\alpha_{ij}^a \equiv \alpha_{ij} - \alpha_{ji} \equiv \alpha_{ji}^a$ . Nous allons montrer que pour un champ statique, le tenseur de polarisabilité est réel et symétrique  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ . Au début, il est nécessaire de considérer l'énergie d'un dipôle produit dans un champ électrique. Car, induire un moment dipolaire dans une particule affecte son énergie, ce qui détermine à son tour, le comportement de la particule dans le champ extérieur. Ainsi, la polarisabilité détermine le taux du changement d'énergie d'une particule provoqué par un champ extérieur. Pour exprimer la variation de l'énergie de la particule en termes de polarisabilité, nous considérons le travail effectué sur la particule par le champ extérieur. Le travail infinitésimal effectué sur le dipôle induit en changeant et le champ électrique de  $E$  à  $(E + dE)$  :

$$dW = -p \cdot dE = -E \cdot \alpha \cdot dE \quad (1.17)$$

Pour trouver le travail total sur le dipôle, on développe le domaine de 0 à sa valeur finale  $E$ , et en intégrant l'équation. (1.17), nous obtenons :

$$W = -\frac{1}{2} E \cdot \alpha \cdot E \quad (1.18)$$

Puisque la polarisabilité moyenne de toutes les espèces dans leur état fondamental est positive pour des champs statiques, l'énergie de la particule diminue par la présence du champ extérieur. Pour montrer que le tenseur de polarisabilité est symétrique, on considère deux façons différentes d'augmentation des champs électriques qui conduisent aux mêmes champs finaux et par conséquent à la même variation d'énergie. Dans le premier cas,  $E$  à sa première construction jusqu'à sa valeur totale le long de  $x$ , après, il est construit jusqu'à sa valeur finale le long  $y$ . Dans le second cas, l'ordre est inversé (voir Fig. 1.2) Dans le premier cas, le travail total effectué par le champ externe est :

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_0^{E_x} p \cdot dE|_{\text{chemin } a} - \int_0^{E_y} p \cdot dE|_{\text{chemin } b} \\ &= - \int_0^{E_x} \alpha_{xx} E_x \cdot dE_x - \int_0^{E_y} \alpha_{xy} E_x \cdot dE_y - \int_0^{E_y} \alpha_{yy} E_y \cdot dE_y \\ &= -\frac{1}{2} \alpha_{xx} E_x^2 - \alpha_{yx} E_x E_y - \frac{1}{2} \alpha_{yy} E_y^2 \end{aligned} \quad (1.19)$$

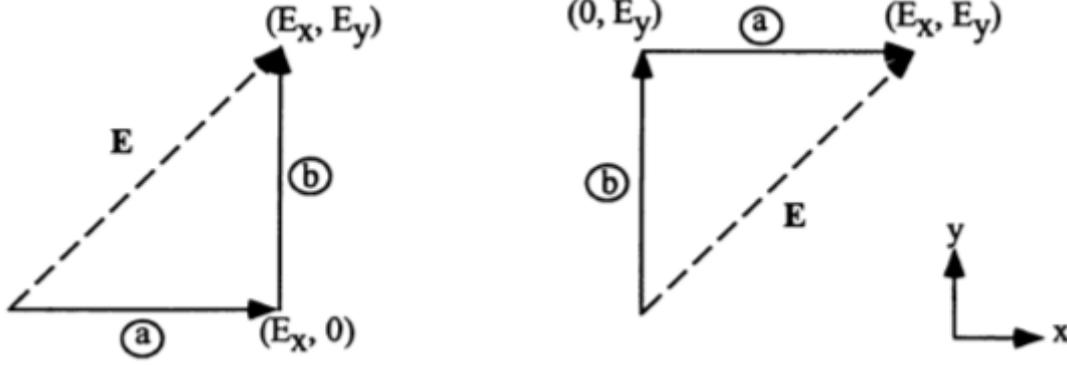


FIGURE 1.2 – L'énergie est calculée en appliquant le champ électrique dans deux séquences différentes, (a) d'abord augmenter le champ le long de  $x$  puis le long de  $y$ . (b) Augmenter le champ le long de  $y$  d'abord, puis le long de  $x$ . Puisque l'énergie (le travail) est conservée, elle doit être indépendante du chemin.

le deuxième cas :

$$\begin{aligned}
 W_2 &= - \int_0^{E_y} p \cdot dE|_{\text{chemin } b} - \int_0^{E_x} p \cdot dE|_{\text{chemin } a} \\
 &= - \int_0^{E_y} \alpha_{yy} E_y \cdot dE_y - \int_0^{E_x} \alpha_{xy} E_y \cdot dE_x - \int_0^{E_y} \alpha_{xx} E_x \cdot dE_x \quad (1.20) \\
 &= -\frac{1}{2} \alpha_{yy} E_y^2 - \alpha_{xy} E_y E_x - \frac{1}{2} \alpha_{xx} E_x^2
 \end{aligned}$$

Comme l'interaction est conservative; la variation d'énergie doit être indépendante du chemin. Autrement dit, la variation finale de l'énergie doit être la même si les points de départ et d'arrivée du champs sont les mêmes. Ainsi  $W_1 = W_2$ , ce qui implique que  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ . Des relations similaires peuvent être obtenues pour les autres composantes hors diagonales de sorte que le tenseur de polarisabilité est symétrique. Les termes diagonaux sont évidemment réels puisque l'énergie est réelle, et le champ électrique aussi. Pour le prouver pour les termes hors diagonale, on considère la variation d'énergie pour une particule placée dans un champ extérieur de la forme  $E = E_x \cdot \hat{x} + E_y \cdot \hat{y}$ . Les expressions pour  $W_1$  ou  $W_2$  impliquent que  $\alpha_{xy}$  et  $\alpha_{yx}$  sont réel. Des arguments similaires peuvent être appliqués aux autres termes hors diagonales.

Puisque la polarisabilité dans un champ statique est symétrique, elle comporte au plus six composantes indépendantes (les trois termes diagonaux et les termes hors diagonale de chaque côté de la diagonale). Ce résultat reste vrai quelle que soit la nature de la particule. Cependant, quelques particules ont des symétries spatiales qui simplifient encore la polarisabilité en réduisant le nombre d'éléments indépendants.

On décrit le tenseur de polarisabilité en utilisant des vecteurs de base cartésiennes, à savoir que nous avons un système de coordonnées cartésiennes rectangulaire. Dans un système cartésien, la polarisabilité est exprimée par :

$$\alpha = \sum_{ij} \alpha_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \quad (1.21)$$

Où  $\alpha_{ij}$  est la  $ij$ -ième composante du tenseur de polarisabilité et  $\hat{x}_i \hat{x}_j$  est le produit dyadique cartésien formé par les deux vecteurs unitaires  $\hat{x}_i$  et  $\hat{x}_j$ . Il est souvent judicieux d'exprimer la polarisabilité dans un ensemble de base de tenseur sphérique plutôt que dans un ensemble de base cartésienne. Cela dépend des particules sous l'étude et sur la configuration physique de l'expérience. Le tenseur de polarisabilité dans un ensemble de base sphérique peut être écrit :

$$\alpha = \sum_{LM} (-1)^M \alpha_M^L Q_{-M}^L \quad (1.22)$$

Où  $\alpha_M^L$  est la  $M$ -ième composante du tenseur sphérique de rang  $L$ , et  $Q_{-M}^L$  est la  $M$ -ième composante du tenseur spatial du  $L$ -ième rang. Les rangs de tenseurs sphériques sont comprises entre  $0 \leq L \leq 2$  pour un tenseur de rang donné  $L$ . Les composantes sont comprises entre  $-L \leq M \leq L$ . Les deux descriptions sont équivalentes et les relations entre les deux peuvent être dérivées [2; 3]. La relation entre les composantes de tenseur de la polarisabilité dans les deux systèmes de coordonnées est :

$$\alpha_0^0 = -\frac{1}{3} [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] \quad (1.23)$$

$$\alpha_{\pm 1}^1 = \frac{1}{2} [\alpha_{zx} - \alpha_{xz} \pm i(\alpha_{zy} - \alpha_{yz})] \quad (1.24)$$

$$\alpha_0^1 = \frac{i}{2} [\alpha_{xy} - \alpha_{yx}] \quad (1.25)$$

$$\alpha_{\pm 2}^2 = \frac{1}{2} [\alpha_{xx} - \alpha_{yy} \pm i(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})] \quad (1.26)$$

$$\alpha_{\pm 2}^1 = \pm \frac{1}{2} [\alpha_{zx} - \alpha_{xz} \pm i(\alpha_{yz} + \alpha_{zy})] \quad (1.27)$$

$$\alpha_0^2 = \frac{1}{\sqrt{6}} [3\alpha_{zz} - (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})] \quad (1.28)$$

La relation entre les tenseurs spatiaux et dyadiques se calcule en utilisant la relation entre les vecteurs unitaires dans les deux systèmes de coordonnées, à savoir.

$$\hat{x}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y}) \quad (1.29)$$

$$\hat{x}_0 = \hat{z}, \quad (1.30)$$

$$\hat{x}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y}) \quad (1.31)$$

Enfin, les composantes du tenseur spatiales ou les dyadiques de base sphériques peuvent être écrites en termes de produits extérieurs des vecteurs unitaires en coordonnées sphériques :

$$Q_M^L = \sum_{\mu=\pm 1,0} \hat{x}_\mu (\hat{x}_{\mu-M})^* (-1)^{(\mu-1)} \sqrt{2L+1} \begin{vmatrix} 1 & 1 & L \\ \mu & M-\mu & M \end{vmatrix} \quad (1.32)$$

Ou :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & L \\ \mu & M-\mu & M \end{vmatrix} \quad (1.33)$$

pour plus de détails, voir les refs. [2; 3]

### 1.1.3 Polarisabilités statiques et dynamiques :

La réponse électronique des particules à des champs électriques variant dans le temps est plus complexe que celle du comportement statique. Par conséquent, une description plus détaillée de la polarisabilité est nécessaire pour ce cas. En particulier :

- la partie antisymétrique du tenseur de la polarisabilité peut être différent de zéro,
- la particule peut absorber et émettre des photons de sorte que le tenseur de polarisabilité se compose de deux parties : une partie dispersive et une partie absorbante,
- la polarisabilité dépend de la fréquence de la lumière induisant le moment dipolaire.

La partie dispersive représente l'absorption et l'émission stimulée de photons qui correspond à la diffusion de la lumière par les molécules. La partie d'absorption représente l'absorption de la lumière par la particule, et par la suite la désexcitation due à l'émission spontanée ou l'extinction collisionnelle (en anglais : collisional quenching). Lorsque la fréquence augmente à très fortes valeurs, éventuellement les charges sont incapables de suivre le domaine en évolution, et la polarisabilité tombe alors à zéro.

Avant de présenter le résultat général complet pour un  $\alpha(\omega)$ , nous donnons une courte discussion de l'expression pour le cas le plus simple de la polarisabilité statique. Pour simplifier au maximum, nous allons prendre seulement le cas de la polarisabilité scalaire. Pour trouver une expression pour un  $\alpha(\omega = 0) \equiv \alpha$  il faut considérer le changement d'énergie d'une particule placée dans un champ électrique statique  $E$ . La théorie des perturbations indépendante du temps [4] permet le calcul du changement du niveau d'énergie du  $k$ -ième système soumis à un potentiel perturbateur  $V$  par :

$$\epsilon_k = \epsilon_k^0 + V_{kk} + \sum_{l(\neq k)} \frac{|V_{kl}|^2}{\epsilon_k^0 - \epsilon_l^0} \quad (1.34)$$

(on désigne par  $\epsilon$  l'énergie et par  $E$  le champ électrique).

Ici, seuls sont retenus les termes jusqu'au deuxième ordre de  $V$ . Ici  $\epsilon_k^0$  correspond à l'énergie non perturbée du  $k$ -ième niveau et  $V_{kl}$  est l'élément de la  $kl$ -ième matrice du potentiel de perturbation. En forme quantitative :

$$V_{kl} = \int (\psi_k^0)^* \hat{V} \psi_l^0 d^3 r \quad (1.35)$$

Où  $\psi_l^0$  est l'état propre non perturbé pour le  $K$ -ième niveau. Dans le cas présent, l'Hamiltonien perturbateur :

$$\hat{V} = -\hat{p} \cdot E \quad (1.36)$$

Où le moment dipolaire  $\hat{p}$  est un opérateur de la mécanique quantique et pas un opérateur d'impulsion, l'opérateur moment dipolaire est donnée par :

$$\hat{p} = \sum_n q_n \hat{r}_n \quad (1.37)$$

Où  $q_n$  est la charge de la  $n$ -ième particule (des électrons ou des ions) dans la molécule, et  $\hat{r}_n$  est l'opérateur de la position de la  $n$ -ième particule. Si on tient compte des cas où deux ou plusieurs niveaux sont presque dégénérées (par exemple, un atome H), la correction d'énergie du premier ordre est nulle, à savoir  $V_{kk} = 0$ .

$V_{kk}$  est nul puisque  $\hat{V}$  change de signe sous une inversion de coordonnées  $\hat{r} \rightarrow -\hat{r}$ . Le terme suivant dans le changement d'énergie de  $\hat{E}$  (1.34) peut être réécrit en utilisant notre potentiel spécifique :

$$\epsilon_k^{(2)} = \sum_{l(\neq k)} \frac{(\hat{p}_z^*)_{kl} (\hat{p}_z)_{lk}}{\hbar \omega_{kl}} E^2 \quad (1.38)$$

le champ électrique est pris le long de l'axe  $z$  et l'indice supérieur à (2), indique le terme de second ordre. Cela peut être réécrit dans le format traditionnel comme :

$$\epsilon_k^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (1.39)$$

Des équations (1.38) et (1.39), on obtient une expression simple pour la polarisabilité statique d'une particules dans le  $k$ -ième état :

$$\alpha = 2 \sum_{l(\neq k)} \frac{(\hat{p}_z^*)_{kl}(\hat{p}_z)_{lk}}{\hbar\omega_{lk}} \quad (1.40)$$

Nous pourrions aussi écrire cela comme  $\alpha = (\alpha_0)_{kk}$ , et cela pour conserver explicitement la dépendance de la polarisabilité scalaire sur l'état considéré.

Pour une expression de la polarisabilité dépendante de la fréquence, considérons une molécule exposée à un champ électrique externe  $E(t)$  oscillant à une fréquence  $\omega$  avec la forme :

$$E(t) = \frac{1}{2}(E_0 e^{-i\omega t} + con) \quad (1.41)$$

Où "con" représente le conjugué complexe des termes précédents, ici la polarisation est contenue dans l'amplitude du vecteur  $E_0$ . La polarisabilité est ainsi trouvée en considérant la correction de l'ordre inférieur pour le moment dipolaire électrique  $\hat{p}$  de la molécule Eq(1.37). La polarisabilité est définie exactement en considérant uniquement le premier ordre de correction de l'élément de la matrice diagonale de l'opérateur dipolaire. Puisque nous considérons un champ électrique externe qui est harmonique, nous considérons également l'opérateur de moment dipolaire oscillant qu'il induit. Les éléments de la matrice de l'opérateur dipôle oscillant à la fréquence  $\omega$  peuvent être écrits :

$$\hat{p}_{kk}^{(l)}(t) = \frac{1}{2}\{(\hat{p})_{kk} e^{-i\omega t} + con\} \quad (1.42)$$

l'élément de la matrice diagonale de l'opérateur du moment dipolaire électrique à la fréquence  $\omega$  est lié au tenseur de polarisabilité par :

$$(\hat{p}_i)_{kk} = (\hat{\alpha}_{ij})_{kk}(E_0)_j \quad (1.43)$$

La quantité  $(\hat{\alpha}_{ij})_{kk}$  est la ij-ième composante du tenseur de polarisabilité à la fréquence  $\omega$  pour une molécule dans le k-ième état. Pour simplifier le langage utilisé et décrire la matrice des opérateurs, nous avons utilisé l'élément de matrice mécanique quantique de l'opérateur moment dipolaire  $(\hat{p})_{kk}$  comme le moment de transition. De même, un élément de la matrice mécanique quantique de l'opérateur tenseur de polarisabilité  $(\hat{\alpha}_{ij})_{kk}$ , est appelée la polarisabilité de transition. L'expression de la polarisabilité de transition peut être trouvée en évaluant la correction à l'opérateur du moment dipolaire en utilisant la théorie des perturbations, comme :

$$(\hat{p}_i)_{kk} = \sum_{l(\neq k)} \left\{ \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{kl} \hat{V}_{lk}}{\hbar(\omega_{lk} - \omega)} + \frac{(\hat{p}_i)_{lk} \hat{V}_{kl}}{\hbar(\omega_{lk} + \omega)} \right] e^{-i\omega t} + \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{kl} \hat{V}_{lk}^*}{\hbar(\omega_{lk} - \omega)} + \frac{(\hat{p}_i)_{lk} \hat{V}_{kl}^*}{\hbar(\omega_{lk} + \omega)} \right] e^{i\omega t} \right\} \quad (1.44)$$

Où  $\hat{V}$  est la perturbation due au champ externe. En substituant  $\hat{V} = -\frac{1}{2} \hat{p} \cdot E_0$  dans l'équation (1.44), et en comparant le résultat à l'équation. (1.42) et l'équation. (1.43), nous trouvons :

$$(\hat{\alpha}_{ij})_{kk} = \mathcal{f}_{l(\neq k)} \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{kl} (\hat{p}_j)_{lk}}{\hbar(\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_l/2)} + \frac{(\hat{p}_j)_{kl} (\hat{p}_i)_{lk}}{\hbar(\omega_{lk} + \omega + i\Gamma_l/2)} \right] \quad (1.45)$$

Le symbole  $\mathcal{f}$  représente une somme sur des états discrets et intégrales sur les niveaux continu. Pour cette expression, les dénominateurs d'énergie son introduit par la largeur naturelle de la raie. Dans le cas où la fréquence est égale à zéro, on obtient le résultat statique, équation (1.40). Cette expression inclue le cas où la fréquence du champ magnétique appliqué peut être proche de la résonance de la molécule. Ici, l'équation (1.45) est la polarisabilité à la fréquence  $\omega$  pour une particule dans l'état  $\psi_k$ . Si l'état est dégénéré... par exemple, s'il y a plusieurs sous-niveaux magnétiques associés à l'état, la polarisabilité est une moyenne obtenue en prenant la courbe de la polarisabilité sur tous les sous-niveaux magnétiques. Par exemple, en désignant les nombres quantiques magnétiques associés à l'état  $\psi_k$  par  $m_k$  nous avons :

$$(\hat{\alpha}_{ij})_{kk} = \frac{1}{2J_k + 1} \sum_{m_k} (\hat{\alpha}_{ij})_{m_k m_k} \quad (1.46)$$

Où  $2J_k + 1$  est la dégénérescence des sous-niveaux et  $(\hat{\alpha}_{ij})_{m_k m_k}$  est la polarisabilité associée au sous niveau  $m_k$ . A l'aide de l'équation(1.45), des observations importantes sur les propriétés de la polarisabilité de transition peuvent être maintenant extraites. Prenons le cas d'un grand désaccord, où la raie naturelle peut être ignorée, à savoir  $\Gamma_k \sim 0$ . Comme l'opérateur dipolaire électrique est réel, alors  $(\hat{p})_{kl}^* = (\hat{p})_{lk}$  et donc le tenseur de la polarisabilité de transition hermitien :

$$(\hat{\alpha}_{ij})_{kk} = (\hat{\alpha}_{ji}^*)_{kk} \quad (1.47)$$

en tenant compte que le tenseur polarisabilité de transition est hermitien, nous pouvons conclure que la partie symétrique de la polarisabilité de transition dans l'Eq (1.45) doit être réelle et que la partie antisymétrique doit être imaginaire. Enfin, si l'Etat  $\psi_k$  est non dégénéré, alors il peut être choisi réel et cela signifie que la polarisabilité de transition doit être réelle. Dans ce cas, la partie antisymétrique est nulle.

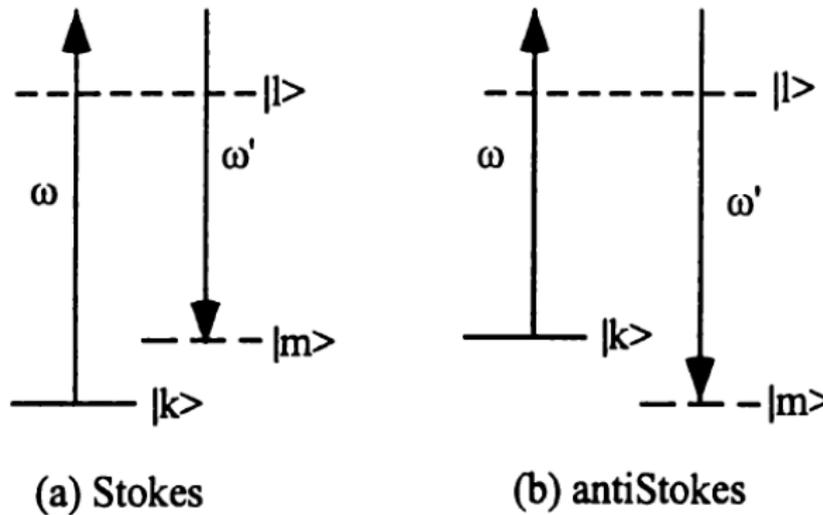


FIGURE 1.3 – Diagramme du niveau d'énergie montrant les processus de diffusion de Stokes (a) et antiStokes (b).

Pour résumer, la polarisabilité est une propriété physique de la particule décrivant le moment dipolaire induit dans un champ extérieur. Une expression de la polarisabilité en fonction de la fréquence peut être obtenue en utilisant la théorie des perturbations. En mécanique quantique, la polarisabilité est associée à un état spécifique de la particule. De même en physique classique, ainsi que dans la mécanique quantique, le « moment dipolaire » oscillant va émettre de l'énergie électromagnétique. Ainsi, la polarisabilité, qui caractérise le moment dipolaire oscillant, est importante dans la diffusion du rayonnement électromagnétique.

#### 1.1.4 Généralité sur la polarisabilité : le tenseur de diffusion

La diffusion d'un rayonnement électromagnétique peut être caractérisée par la polarisabilité, ou plus généralement, par le tenseur de diffusion. Le but maintenant est de mettre une description du processus de diffusion électromagnétique et de tirer une expression pour le tenseur de diffusion. En fin de compte, nous allons relier le tenseur de diffusion à la polarisabilité.

Pour commencer, considérons le cas le plus général de diffusion de la lumière où la lumière de la fréquence  $\omega$  est incidente sur un ensemble de particules. Chaque particule peut absorber la lumière (un photon d'énergie  $\hbar\omega$ ), et émettre de la lumière (un photon d'énergie  $\hbar\omega'$ ). Ce processus est représenté schématiquement sur la Fig1.3. Deux diagrammes de niveaux d'énergie différents sont représentés : la Fig1.3(a), lorsque le photon diffusé a moins d'énergie que le photon absorbé ( $\omega' < \omega$  diffusion de Stokes) et la Fig1.3(b), où le photon diffusé a plus d'énergie que le photon absorbé ( $\omega' > \omega$  diffusion de antiStokes).

Deux cas peuvent être distingués :

- (a) la diffusion de Rayleigh, où les photons absorbés et émis aient la même fréquence ( $\omega = \omega'$ ) et la particule ne change pas d'énergie.
- (b) la diffusion Raman, où les photons absorbés et émis ont des fréquences différentes ( $\omega \neq \omega'$ ) et la particule se termine dans un état d'énergie plus élevée ( $\omega > \omega'$ ) ou dans un état d'énergie plus faible ( $\omega' > \omega$ ), comme dans la figure.1.3.

La formulation ici couvre les deux cas. La puissance  $P'$  de la lumière émise à la fréquence  $\omega'$  dans un angle solide de l'unité est donnée par :

$$P' = I \left( \frac{\omega'}{\omega} \right) \frac{d\sigma}{d\Omega'} \quad (1.48)$$

Où  $I$  est l'intensité (puissance/surface) de la lumière incidente à  $\omega$  et  $\frac{d\sigma}{d\Omega'}$  est la section efficace de diffusion différentielle. En détruisant un photon de fréquence  $\omega$  et la création d'un photon de fréquence  $\omega'$ , la particule, d'abord dans l'état  $\psi_k$ , subit une transition vers l'état final  $\psi_m$  par des états intermédiaires  $\psi_l$ . En utilisant la théorie de perturbation de seconde ordre, on obtient une expression de la section efficace de diffusion différentielle [5; 6] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \left| \sum_{l(\neq k, m)} \left\{ \frac{(p_{ml} \cdot \epsilon'^*) (p_{lk} \cdot \epsilon)}{\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_l/2} + \frac{(p_{ml} \cdot \epsilon) (p_{lk} \cdot \epsilon'^*)}{\omega_{lk} - \omega' - i\Gamma_l/2} \right\} \right|^2 \frac{\omega \omega'^3}{\hbar^2 C^4} \quad (1.49)$$

Où  $p_{ml}$  est le  $ml$ -ème élément de la matrice de l'opérateur du moment dipolaire et  $C$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Ici,  $\epsilon$  et  $\epsilon'$  correspondent aux vecteurs de polarisation des photons à  $\omega$ ,  $\omega'$  respectivement, et le symbole  $*$  désigne le complexe conjugué. La largeur totale à mi-hauteur de raie naturelle du  $l$ -ième niveau d'énergie dans la particule est notée  $\Gamma_l$ . La raie minimale correspond à  $\Gamma_l(\min) = \frac{1}{\tau}$ , où  $\tau$  est la durée naturelle d'une particule dans le  $l$ -ième niveau. La raie  $\Gamma_l$  peut être élargie par des collisions ou par l'élargissement de la puissance qui est fondamentalement une modification par effet stark. Cette formule peut être réécrite plus succinctement par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega \omega'^3}{C^4} \left| (c_{ij})_{mk} \epsilon_i'^* \epsilon_j \right|^2, \quad (1.50)$$

Où  $(c_{ij})_{mk}$  représente le tenseur diffusion qui est donnée par

$$(c_{ij})_{mk} = \frac{1}{\hbar} \sum_{l(\neq k, m)} \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{ml} (\hat{p}_j)_{lk}}{\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_l/2} + \frac{(\hat{p}_j)_{ml} (\hat{p}_i)_{lk}}{\omega_{lm} + \omega' - i\Gamma_l/2} \right] \quad (1.51)$$

La polarisation de la lumière est complexe si la lumière est elliptiquement ou circulairement polarisée. Dans le cas de la diffusion Rayleigh de la lumière à partir d'un niveau non dégénéré, la polarisabilité de transition et le tenseur de diffusion sont identiques. Dans d'autres cas, comme un ensemble de molécules libres ont des états dégénérés, on ne trouve pas une relation directe entre le rayonnement diffusé et la polarisabilité [5]. En outre, la diffusion Raman, où les états initial et final sont différents, est importante pour les molécules. Donc, on peut généraliser la définition de la polarisabilité aux cas de Raman, en considérant les corrections de premières ordre aux éléments hors diagonal de la matrice de l'opérateur dipôle électrique  $\hat{p}$ , et cela lorsque la particule est placée dans un champ électrique oscillant à la fréquence de  $\omega$ . De ce résultat, avec les substitutions  $\hat{G} \rightarrow \hat{p}_i$  et  $\hat{V} \rightarrow -\frac{1}{2}\hat{p}_j(E_0)_j$ , nous pouvons écrire le premier ordre de correction aux éléments hors diagonal  $\hat{p}_i$  comme :

$$\int \Psi_m^* \hat{p}_i \Psi_k d^3x |_{st\text{-ordre}} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{l(\neq k, m)} \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{ml}(\hat{p}_j)_{lk}(E_0)_j}{(\omega_{lk}-\omega)} + \frac{(\hat{p}_i)_{lk}(\hat{p}_j)_{ml}(E_0)_j}{(\omega_{lm}+\omega)} \right] e^{-i(\omega_{km}+\omega)t} + \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{ml}(\hat{p}_j)_{lk}^*(E_0)_j^*}{(\omega_{lk}+\omega)} + \frac{(\hat{p}_i)_{lk}(\hat{p}_j)_{ml}^*(E_0)_j^*}{(\omega_{lm}-\omega)} \right] e^{-i(\omega_{km}-\omega)t} \quad (1.52)$$

On notera que l'équation (1.52) ignore le terme qui résulte d'un moment dipolaire permanent. Ici  $\psi_m$  représente la fonction d'onde perturbée pour les m-ièmes états propres et les éléments de la matrice. Sur le côté droit de l'équation (1.52) sont des éléments de la matrice évaluée en utilisant les états propres non perturbés du système, c-à-d :

$$(\hat{p}_i)_{mk} = \int \Phi_m^* \hat{p}_i \Phi_k d^3x \quad (1.53)$$

L'expression de l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire l'équation(1.52) sera en accord avec le résultat pour le rayonnement classique d'un dipôle réel, et cela si seulement si l'on considère les combinaisons réelles de ces éléments de matrice[7; 8], qui est :

$$\text{Re} \left( \int \Psi_m^* \hat{p}_i \Psi_k d^3x |_{1st} \right) = \int \Psi_m^* \hat{p}_i \Psi_k d^3x |_{1st\text{-ordre}} + c.c. \quad (1.54)$$

$$= (\hat{p}'_i)_{mk} \quad (1.55)$$

Les termes de l'équation (1.52), oscillent à des fréquences différentes :  $\omega_{kl} + \omega$  ou  $\omega_{kl} - \omega$ . Selon Placzek[7] une interprétation physique appropriée en termes de rayonnement diffusé pour ces deux termes nécessite des fréquences positives, à savoir  $(\omega_{kl} + \omega) > 0$ .  $(\omega_{kl} -$

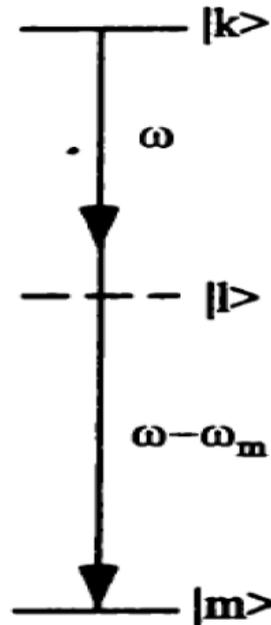


FIGURE 1.4 – Diagramme du niveau d'énergie montrant le processus d'émission de deux photons caractérisés par le second terme de l'équation. (1.52).

$\omega) > 0$  sont deux termes correspondent au moment dipolaire oscillant à deux fréquences différentes. Ces dipôles oscillants vont produire de la lumière diffusée aux fréquences correspondantes. Les  $\omega_k$  et  $\omega_m$  sont respectivement les fréquences de Bohr associées à l'état initial et final. Les deux cas dans l'équation. (1.52) peut être décrit séparément :

- Cas 1 : diffusion Raman ( $\omega_{km} + \omega) > 0$ . ou deux cas peuvent être distingués selon que l'état final est plus élevé que l'état initial en énergie (diffusion Stokes :  $\omega_{km} < 0$ ), ou moins d'énergie que l'état initial (anti-Stokes diffusion :  $\omega_{km} > 0$ ). Un diagramme des niveaux d'énergie de ces cas est donné sur la Fig 1.3, 2 : Deux émissions de photons ( $\omega_{km} - \omega) > 0$ . Le second terme de l'équation (1.52) représente l'émission induite de deux photons, une fréquence de  $\omega$  et l'autre de la fréquence ( $\omega_{km} - \omega$ ). De toute évidence, ce terme se produit uniquement lorsque l'énergie de l'état initial est plus élevée que l'état final, c-à-d  $\omega_k - \omega_m > 0$ . Pour comprendre ceci il faut regarder la figure 1.4. La lumière diffusée par ce terme à une fréquence ( $\omega_k - \omega_m > 0$ ) et cela ne peut être produit en commençant par un niveau  $|k\rangle$  et pour émettre une paire de photons, un à la fréquence d'entraînement  $\omega$  et un à la fréquence de diffusion  $\omega_{km} - \omega$ .

La partie Raman du moment de transition est obtenue en combinant le premier terme de l'équation (1.52) avec l'équation (1.55)

$$(\hat{p}'_i)_{mk} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{l(\neq k, m)} \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{ml}(\hat{p}_j)_{lk}}{(\omega_{lk} - \omega)} + \frac{(\hat{p}_i)_{lk}(\hat{p}_j)_{ml}}{(\omega_{lm} + \omega)} \right] (E_0)_j e^{-i(\omega_{km} + \omega)t} + c.c. \quad (1.56)$$

$$= \frac{1}{2} (\alpha_{ij})_{mk} (E_0)_j e^{-i(\omega_{km} + \omega)t} + c.c. \quad (1.57)$$

Ainsi, la généralisation (complexe) de la polarisabilité de transition est

$$(\alpha_{ij})_{mk} = \frac{1}{\hbar} \sum_{l(\neq k, m)} \left[ \frac{(\hat{p}_i)_{ml}(\hat{p}_j)_{lk}}{(\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_{lk}/2)} + \frac{(\hat{p}_i)_{lk}(\hat{p}_j)_{ml}}{(\omega_{lm} + \omega + i\Gamma_{lm}/2)} \right] \quad (1.58)$$

Ou

$$\Gamma_{lk} = \Gamma_{kl} = \frac{(\Gamma_{lk} + \Gamma_{ll})}{2} + \Gamma'_{lk} \quad (1.59)$$

$\Gamma_{lk}$  donne la largeur totale à mi-hauteur de la raie de la transition  $|l\rangle \rightarrow |k\rangle$ . Le terme  $\Gamma'_{lk}$  est la constante de déphasage associée à des interactions qui modifier la phase relative entre les fonctions d'onde associées à des niveaux  $|l\rangle$  et  $|k\rangle$ . Cette expression de la transition polarisabilité  $(\alpha_{ij})_{mk}$  est le même que celle du tenseur de la diffusion de l'équation (1.51) pour le cas  $\omega' = \omega$  (et où le désaccord de résonance est grande, c-à-d  $|\omega_{lk} - \omega| \gg \Gamma_l$ ). Physiquement, cette polarisabilité de transition généralisée peut représenter la diffusion Raman (à la fois de Stokes et anti-Stokes), ainsi que la diffusion de Rayleigh ( $\omega_m = \omega_k$ ). Dans le cas de la diffusion de Rayleigh dans un système à états dégénérés, le processus de diffusion peut être cohérent ( $m = k$ ), ce qui est le cas classique ou incohérente ( $m \neq k$ ), ce représente un résultat purement mécanique quantique. Dans la limite d'un champ statique ( $\omega = 0$ ), la polarisabilité de transition où  $\omega_m \neq \omega_k$  correspond à la correction à la probabilité d'émission spontanée d'un atome et cela en présence d'un champ statique externe [9].

Un tenseur cartésien peut être décomposé en parties symétriques et antisymétriques. Par convention, la partie symétrique est décomposée en une diagonale, une partie scalaire et une partie trace du tenseur. Une telle décomposition est pratique parce que les trois parties résultant (un antisymétriques et deux symétriques) représentent chacun des tenseurs irréductibles dans un ensemble de base sphérique. Symboliquement, cette décomposition est écrite

$$\alpha_{ij} = \alpha^{sc} \delta_{ij} + \alpha_{ij}^v + \alpha_{ij}^t \quad (1.60)$$

Ou

$$\alpha^{sc} = \frac{1}{3}\alpha_{ii} \quad (1.61)$$

Est la polarisabilité scalaire (symétrique),

$$\alpha_{ij}^t = \frac{1}{2}(\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) - \alpha^{sc}\delta_{ij} \quad (1.62)$$

Est la polarisabilité de tenseur (symétrique et trace), et

$$\alpha_{ij}^v = \frac{1}{2}(\alpha_{ij} + \alpha_{ji}) \quad (1.63)$$

est la polarisabilité vectorielle (antisymétrique). En utilisant l'équation (1.58) et les définitions Eq ((1.61) -(1.63)), les polarisabilités de transition correspondantes sont

$$(\alpha^{sc})_{mk} = \frac{1}{3\hbar} \sum_{l(\neq k,m)} \frac{(\omega_{lk} + \omega_{lm})}{(\omega_{lk} - \omega)(\omega_{lm} + \omega)} (\hat{p}_i)_{ml} (\hat{p}_i)_{lk}, \quad (1.64)$$

$$(\alpha_{ij}^t)_{mk} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{l(\neq k,m)} \frac{(\omega_{lk} + \omega_{lm}) [(\hat{p}_i)_{ml} (\hat{p}_j)_{lk} + (\hat{p}_j)_{ml} (\hat{p}_i)_{lk}]}{(\omega_{lk} - \omega)(\omega_{lm} + \omega)} - \alpha^{sc}\delta_{ij} \quad (1.65)$$

$$(\alpha_{ij}^v)_{mk} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{l(\neq k,m)} \frac{(\omega_{lk} + \omega_{lm}) [(\hat{p}_i)_{ml} (\hat{p}_j)_{lk} - (\hat{p}_j)_{ml} (\hat{p}_i)_{lk}]}{(\omega_{lk} - \omega)(\omega_{lm} + \omega)} \quad (1.66)$$

Nous notons que la description du tenseur sphérique pour le tenseur de polarisabilité est donné par les équations (1.22)-(1.28), cela est identique à celle-ci si nous faisons la connexion du fait que la partie scalaire est le tenseur sphérique de rang  $L = 0$ . La partie vectorielle est le tenseur sphérique de rang  $L = 1$ , et la partie de tenseur est le tenseur sphérique de rang  $L = 2$ . Nous pouvons faire une autre généralisation : inclure l'absorption ou les parties non Hermitien de la polarisabilité. La procédure est d'ajouter un paramètre de largeur de raie  $\Gamma_l$  comme

$$(\alpha^{sc})_{mk} = \frac{1}{3\hbar} \sum_{l(\neq k,m)} \frac{(\omega_{lk} + \omega_{lm}) (\hat{p}_i)_{ml} (\hat{p}_i)_{lk}}{(\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_l/2)(\omega_{lm} + \omega + i\Gamma_l/2)} \quad (1.67)$$

$$(\alpha_{ij}^t)_{mk} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{l(\neq k,m)} \frac{(\omega_{lk} + \omega_{lm}) [(\hat{p}_i)_{ml} (\hat{p}_j)_{lk} + (\hat{p}_j)_{ml} (\hat{p}_i)_{lk}]}{(\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_l/2)(\omega_{lm} + \omega + i\Gamma_l/2)} - (\alpha^{sc})\delta_{ij} \quad (1.68)$$

$$(\alpha_{ij}^{\nu})_{mk} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{l(\neq k,m)} \frac{(2\omega + \omega_{lm})[(\hat{p}_i)_{ml}(\hat{p}_j)_{lk} - (\hat{p}_j)_{ml}(\hat{p}_i)_{lk}]}{(\omega_{lk} - \omega - i\Gamma_l/2)(\omega_{lm} + \omega + i\Gamma_l/2)} \quad (1.69)$$

## 1.2 Références

- [1] P. B. Böttcher, O. van Belle and A. Rip, *Theory of electric polarization*. Elsevier Science Ltd, 1973. [9](#)
- [2] M. Weissbluth, *Atoms and molecules*. Academic Press, New York, 1978. [14](#), [15](#)
- [3] B. Mathur, H. Tang, and W. Happer, “Light shifts in the alkali atoms,” vol. 171, no. 1, p. 11, 1968. [14](#), [15](#)
- [4] A.S.Davydov, “Quantum mechanics, 2nd ed,” 1976. [15](#)
- [5] V. B. Berestetskii and L. P. Lifshitz, *Quantum electrodynamics*, vol. 4. Butterworth-Heinemann, 1982. [20](#), [21](#)
- [6] J.J.Sakurai, *Advanced quantum mechanics*. Addison-Wesley, Reading, 1967. [20](#)
- [7] G. Placzek, *Handbuch der Radiologic*. A. V. V. Erich Marx, Leipzig , National Technical Information Service, U.S. Atomic Energy Commission, Springfield, 1934. [21](#)
- [8] O.Klein, “Z.physik 41,407,” 1927. [21](#)
- [9] p. G. Placzek, *Handbuch der Radiologic*. A. V. V. Erich Marx, Leipzig , National Technical Information Service, U.S. Atomic Energy Commission, Springfield, 1934. [23](#)

# Chapitre 2

## Techniques d'analyse de la densité électronique

*« . . . it is in virtue of the form that the matter is some one definite thing, and this is the substance of the thing. What Aristotle means seems to be plain common sense : a 'thing' must be bounded, and the boundary constitutes its form. . . . We should not naturally say that it is the form that confers substantiality, but that is because the atomic hypothesis is ingrained in our imagination. Each atom, however, if it is a 'thing', is so in virtue of its being delimited from other atoms, and so having, in some sense, a 'form'. »*

---

Bertrand Russell, A History of Western Philosophy; Simon and Schuster, New York (1945).

### Sommaire

---

<b>2.1 Théorie quantique des atomes dans une molécules "QTAIM" :</b>	<b>29</b>
2.1.1 La densité de charge :	29
2.1.2 Les points critiques :	31
2.1.3 La topologie de la densité électronique dicte la forme des atomes dans les molécules :	34
2.1.4 La partition atomique des propriétés moléculaires	37

2.1.5	La surface nodale dans le laplacien d'une molécule . . . . .	38
2.1.6	Propriété des liaisons . . . . .	38
2.1.7	Densité des électrons au BCP ( $\rho_b$ ) . . . . .	38
2.1.8	Rayon de liaison d'un atome ( $r_b$ ) et la longueur du chemin de liaison	39
2.1.9	Le laplacien de la densité d'électrons au BCP ( $\nabla^2\rho_b$ ) . . . . .	39
2.1.10	La délocalisation des électrons entre atomes liés : une mesure di- recte de l'ordre des liaisons . . . . .	40
2.1.11	Population électronique [ $N(\Omega)$ ] et de charge [ $q(\Omega)$ ] . . . . .	42
2.1.12	Volume Atomique [ $Vol.(\Omega)$ ] . . . . .	43
2.1.13	Le Laplacien : . . . . .	43
<b>2.2</b>	<b>Application de la théorie "QTAIM" dans la polarisabilité est l'hyperpo- larisabilité :</b> . . . . .	<b>44</b>
2.2.1	Polarisation dipolaire atomique [ $\mu(\Omega)$ ] . . . . .	44
2.2.2	Polarisation quadrupolaire atomique [ $Q(\Omega)$ ] . . . . .	46
2.2.3	Propriétés de réponse atomique : . . . . .	47
2.2.4	Contributions atomiques aux moments dipolaires électriques des molécules neutres . . . . .	49
2.2.5	Contributions atomiques aux polarisabilités électriques . . . . .	52
<b>2.3</b>	<b>La fonction de localisation de l'électron "ELF"</b> . . . . .	<b>57</b>
2.3.1	Les attracteurs de la fonction ELF dans L'analyse topologique . . . . .	61
2.3.2	Le bassin Disynaptique $V(X,Y)$ et la liaison chimique . . . . .	62
2.3.3	Domaines de localisation . . . . .	62
<b>2.4</b>	<b>Références</b> . . . . .	<b>63</b>

---

## 2.1 Théorie quantique des atomes dans une molécules "QTAIM" :

L'utilisation de la fonction d'onde d'un atome pour extraire les propriétés locales des molécules et de même les propriétés des solides, présente de sérieux problèmes à cause de la complexité de cette fonction et le nombre important de degré de liberté et pour d'autre raisons. Avec  $N$  électrons dans le système, la fonction d'onde est décrite par  $4N$  coordonnées, dénoté par  $Q$ . Ce problème est contourné en intégrant partout, premièrement les coordonnées spatiales des électrons et ensuite faire une sommation des coordonnées de spin, dénoté par  $\int d\tau'$ . Par la multiplication de celle-ci avec le nombre d'électrons  $N$  dans la molécule on obtient la densité de charge  $\rho(\vec{r})$ .

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

### 2.1.1 La densité de charge :

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est définie comme étant la distribution moyenne dans l'espace d'un électron dans le champ des autres électrons. Cette densité est une observable qui peut être déterminée expérimentalement. Le taux de la densité des électrons autour des noyaux est très grand, alors il ne permis pas d'observer quelques détails dans la molécule. De même,  $\rho(\vec{r})$  est une fonction scalaire ou il est possible de prendre sa dérivée suivant les trois axes orthogonaux, c.-à-d. le gradient de densité où le chemin du gradient qui est vue comme une ligne continue. Le chemin du gradient est un concept mathématique, elle peut nous aider à identifier certaines propriétés très utiles. Ces propriétés ont montré que; le gradient est toujours pointé dans la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge. Le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de la densité d'électron. Sur la figure 2.1 on voie bien que les lignes de champs sont toutes perpendiculaires aux lignes du contour. Il y a seulement un gradient en tous points donné dans l'espace. Cependant, nous savons que deux chemins du gradient ne traverseront jamais l'un le long de l'autre :  $\rho(\vec{r}) \neq 0$ .

Aussi, chaque chemin a son début et sa fin, ces chemin sont fait de petits segments de vecteurs, dont chacun a un point d'origine et un point de fin. Les points d'origine et les points ou se termines ces chemins auront lieu quand  $\vec{\nabla}\rho = 0$ . Les lignes du gradient de la densité se terminent sur des noyaux qui sont des maximums de la densité de charge. La figure 2.2 montre que chaque atome dans la molécule possède un domaine défini. Chaque ligne dans le domaine se termine dans le noyau de l'atome, dont il n y a pas de chevauchement entre ces domaines. Aussi, on voit clairement que toutes les lignes pointent vers le noyau qui est appelé attracteur. Toutes les lignes dans un domaine sont appelé bassin atomique. Le terme atome moléculaire est défini comme l'union entre le noyau et le bassin. Les propriétés du bassin atomique qui sont connue et qui peuvent être calculées sont les volumes d'espace d'atome et son bassin occupé  $V(\Omega)$ . Ensuite, il est facile d'obtenir

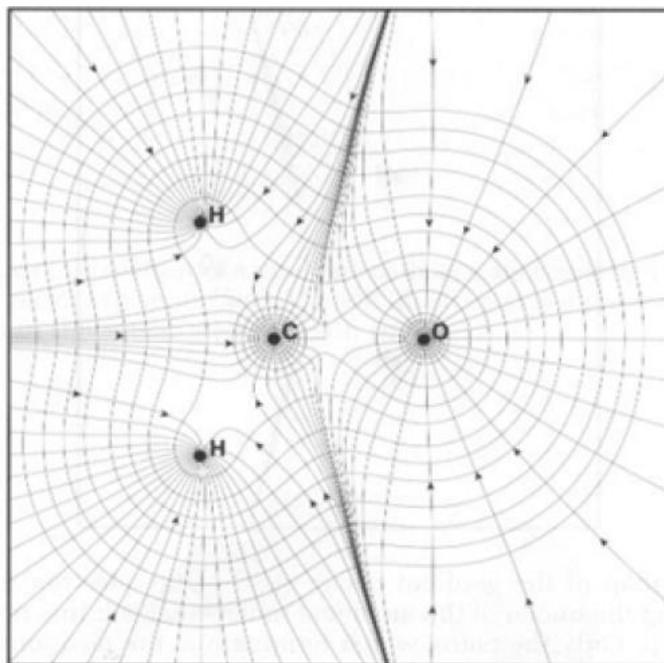


FIGURE 2.1 – Champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de la densité de charge[1].

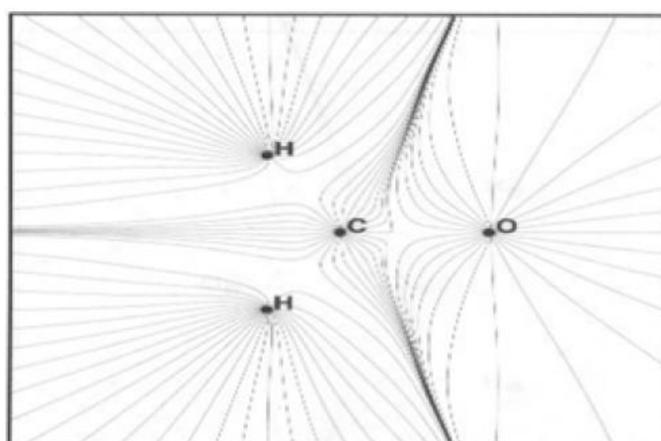


FIGURE 2.2 – Champ de gradient du méthanal

la population électronique  $N(\Omega)$ . En fin, le calcul d'intégration de la densité électronique sur le volume du bassin peut s'effectuer.

### 2.1.2 Les points critiques :

Pour chaque région spéciale de l'espace de la topologie de  $\rho(r)$ , que ce soit un maximum ou un minimum, est associé un point dans cet espace appelé un point critique là où les dérivés premières de  $\rho(r)$  s'annulent. Ainsi, à un tel point (dénnoté par le vecteur position)  $r_c$ ,  $\nabla\rho(r) = 0$ , un extremum peut être déterminé si c'est un maximum ou un minimum par le signe de sa dérivée seconde (appelé le Laplacien de  $\rho(r)$ ) ou la courbure à ce point.

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

Le Laplacien de  $\rho(r)$  subit un changement de signe au point d'inflexion où sa valeur est nulle. Il est également clair qu'à partir de son équation de définition, la courbure est négative à un point suivant un axe. La valeur de  $\rho(x)$  sera supérieure à la moyenne de ses valeurs aux points voisins  $x + dx$  et  $x - dx$ , et l'inverse est vrai lorsque la courbure est positive. Ces considérations se reportent sur trois dimensions. En général, pour un choix arbitraire des axes de coordonnées, on rencontrera neuf dérivées secondes de la forme  $\frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y}$  dans la détermination des courbures de  $\rho$  en un point de l'espace. Leur tableau ordonné  $3 \times 3$  est appelé la matrice hessienne de la densité de charge, ou simplement, le Hessien de  $\rho$  :

$$A(r_c) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

La matrice Hessienne peut être diagonalisée car elle est réelle et symétrique. La diagonalisation de  $A(r_c)$  est équivalente à une rotation du système de coordonnées  $r(x, y, z) \rightarrow r'(x', y', z')$  superposent les nouveaux axes avec les axes principaux de courbure du point critique. La rotation du système de coordonnées est effectuée par une transformation unitaire,  $r' = Ur$ , ou  $U$  est une matrice unitaire, construite à partir d'un ensemble de trois équations aux valeurs propres.  $Au_i = \lambda_i u_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) où  $u_i$  est le vecteur de  $i$ ème colonne (de vecteur propre) en  $U$ . Une transformation de similarité  $u^{-1}Au = A$  transforme la Hessienne dans sa forme diagonale, qui est écrit explicitement comme :

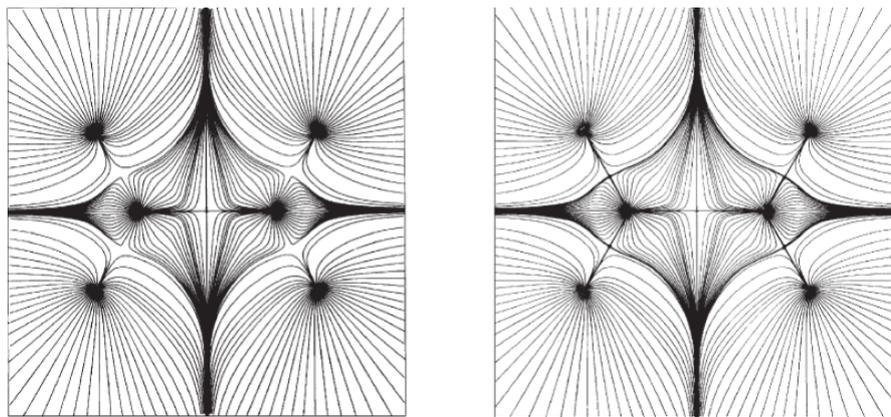


FIGURE 2.3 – Carte du contour de la densité électronique pour le diborane dans le plan des atomes d'hydrogène terminaux. La valeur de la densité est arbitrairement arrêtée au niveau des positions du noyau de bore. Les cartes schématisées ci-dessous, illustrent les trajectoires tracées par les vecteurs de gradient de la densité  $\vec{\nabla}\rho(r)$ . La carte de contour est recouvert par les trajectoires de  $\vec{\nabla}\rho(r)$  associées aux liaisons cps qui définissent les chemins de liaison et l'intersection des surfaces interatomiques avec le plan du diagramme.

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

Dans lesquelles  $\lambda_1, \lambda_2$  et  $\lambda_3$  sont les courbures de la densité par rapport aux trois axes principaux  $x', y', z'$ . Une propriété importante du Hessienne est que la trace est invariante aux rotations du système de coordonnées. La trace de la Hessienne de la densité est connue sous le nom du Laplace de la densité  $[\nabla^2 \rho(r)]$ , lorsque  $x = x', y = y', z = z'$  est donnée par :

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = i \frac{\partial \rho}{\partial x} + j \frac{\partial \rho}{\partial y} + k \frac{\partial \rho}{\partial z} \begin{cases} \lambda_1 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 x} \\ \lambda_2 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 y} \\ \lambda_3 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 z} \end{cases} \quad (2.5)$$

Les points critiques sont classés selon leur rang ( $\omega$ ) et leur signature ( $\sigma$ ), et sont symbolisés par  $(\omega, \sigma)$ . Le rang est le nombre de courbure non nul de  $\rho$  au point critique. Un point critique qui a  $\omega < 3$  est mathématiquement instable et va disparaître sous de petites perturbations de la densité causée par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel CP (point critique -en anglais-critical point) (avec un rang inférieur à trois) indique un changement dans la topologie de la densité, et par conséquent, une modification de la

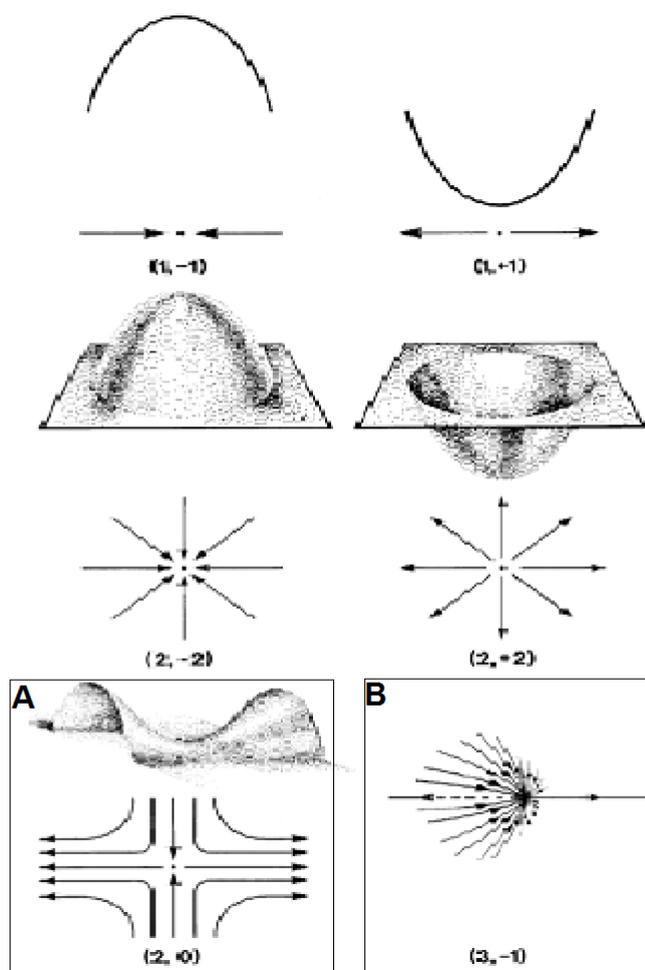


FIGURE 2.4 – Maximas et minimas en une et deux dimensions, en tenant compte également du point critique de selle (2.4A). La figure en dessous (2.4B) est un affichage des trajectoires qui se terminent en un point critique (3,-1) et définissent la surface interatomique, et des deux trajectoires qui prennent naissance à ce point et définissent le chemin de liaison [2].

structure moléculaire. Pour cette raison, les points critiques avec  $\omega < 3$  ne sont pas généralement dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours  $\omega = 3$ . La signature est la somme algébrique des signes des courbures, seront chacun des trois courbures contribue  $\pm 1$  selon que c'est une courbure positive ou négative.

Il existe quatre types de points critiques stables ayant trois valeurs propres non nulles :

1. 3, -3 Trois courbures négatives :  $\rho$  est un maximum local
2. 3, -1 Deux courbures négatives :  $\rho$  est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondant mais c'est un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan
3. 3, +1 Deux courbures positives :  $\rho$  est un minimum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondant au maximum et le long du troisième axe qui est per-

pendiculaire à ce plan.

4. 3, +3 Trois courbes sont positives :  $\rho$  est un minimum local

Chaque type de point critique décrit ci-dessus est identifié avec un élément de la structure chimique : 3, -3 point critique nucléaire (NCP); 3, -1 point critique liaison (BCP); 3, +1 point critique anneau (RCP); et 3, +3 point critique cage (CCP). Le nombre et le type de points critiques qui peuvent coexister dans une molécule ou de cristal suivent une relation topologique stricte qui précise que :

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

Où  $n$  désigne le nombre d'indice de type de CP. La première égalité est connue comme la relation de Poincaré -Hopf (PH) [2] et s'applique pour les systèmes finis et isolés comme une molécule. La deuxième égalité est connue comme l'équation de Morse et s'applique dans les cas infinis comme celle des réseaux périodiques [3]. L'ensemble du  $n_{\text{NCP}} - n_{\text{BCP}} + n_{\text{RCP}} - n_{\text{CCP}}$  pour un système donné est connu comme "l'ensemble caractéristique". La violation de l'équation (2.6) implique un ensemble caractéristique incompatibles, comme le cas où un point critique a été manquée, et qu'une autre recherche des points critiques est nécessaire. D'autre part, la satisfaction de cette équation ne prouve pas qu'elle est complète. Par exemple, si nous manquons à la fois un BCP et un RCP pour une molécule, l'équation (2.6) devient  $n_{\text{NCP}} - (n_{\text{BCP}} - 1) + (n_{\text{RCP}} - 1) - n_{\text{CCP}} = 1$  qui est clairement toujours valable [4]. La probabilité de manquer à la fois un BCP et un RCP est petit, cependant, et, dans la pratique, la satisfaction de l'équation (2.6) est prise comme une preuve de la cohérence et de l'exhaustivité de l'ensemble caractéristique.

### 2.1.3 La topologie de la densité électronique dicte la forme des atomes dans les molécules :

Le maximum marqué dans la densité électronique à la position des noyaux donne lieu à une topologie riche. Cette topologie décrit une partition naturelle de l'espace moléculaire en régions mononucléaires séparées,  $\Omega$ , identifiées comme des atomes dans les molécules. La surface délimitant un atome dans une molécule fait partie des flux nuls dans le champ de vecteurs de gradient de la densité électronique, c'est-à-dire que cette surface n'est traversée par aucun des vecteurs de gradient  $[\nabla\rho(r)]$  en aucun point, cela satisfait à la condition :

$$\nabla\rho(r).n(r) = 0 \quad \text{pour tout } r \text{ appartenant a la surface } S(\Omega) \quad (2.7)$$

Où  $r$  est le vecteur de position et  $n(r)$  le vecteur unitaire perpendiculaire à la sur-

face  $S(\Omega)$ . La figure(2.5 a) représente la densité électronique et son champ de vecteurs de gradient dans le plan moléculaire de  $\text{BF}_3$ . La figure présente les surfaces côte à côte à flux nul qui séparent l'espace moléculaire en "bassins atomiques" mononucléaires séparés et une surface arbitraire coupant la densité. Le côté gauche de la Fig (2.5 a) est un tracé du contour de  $\rho(r)$ . Les contours diminuent en valeur à partir des noyaux en allons vers l'extérieur. Au lieu de tracer  $\rho(r)$  dans la partie droite de la Fig.(2.5 a, nous avons représenté à la place, le champ de vecteurs de gradient correspondant  $\nabla\rho(r)$ . Les lignes de champ du vecteur gradient partitionne l'espace moléculaire naturellement en trois bassins de fluor et d'un bassin de bore centrale (2.5 a). Il faut noter que les lignes de champ de vecteur gradient appartenant à un bassin atomique convergent vers un noyau qui agit comme un attracteur de ces lignes. Ces lignes balayent une partie de l'espace physique associée à un noyau, et qui est identifié comme le bassin d'un atome dans une molécule (AIM). la fig(2.5 b) montre en trois dimensions, les volumes des atomes et des groupes d'atomes à l'intérieur de la molécule  $\text{BF}_3$ . Alors un atome dans une molécule est défini comme l'union des noyaux et de son bassin associé. Chaque bassin est délimité par une (ou par l'union d'un certain nombre de) surface de flux nul(s) dont l'un tend vers l'infini.

Parfois, les maximum locaux de la densité électronique peuvent se tendre à des autres positions que celles des noyaux atomiques, en particulier dans les métaux voir [2; 5], et les semi-conducteurs[6; 7]. Mais, également dans des systèmes tels que l'électron solvaté (l'électron libre en solution) [8] et aux positions de défauts (les lacunes) dans les cristaux et aux centre F (comme un défaut cristallin caractérisé par un remplissage d'une lacune anionique dans un cristal par un ou plusieurs électrons non appariés) [9].

Ces maximum non nucléaires, également appelés attracteurs non nucléaires (NNA), sont topologiquement indiscernables à des maximum nucléaire. Tout comme un noyau, un NNA est associée à un bassin balayée par lignes de champ de vecteur de gradient et ce bassin est délimité par une surface de flux nul, conséquent des bassins NNA.

Par conséquent, les bassins NNA constituent des systèmes quantiques ouverts appropriés et sont donc appelés «pseudo-atomes». Les pseudo-atomes peuvent être liés à des atomes et à d'autres pseudo-atomes dans une molécule (c'est-à-dire partager une surface de flux nul interatomique commune, un point critique de liaison et un chemin de liaison). Les attracteurs non nucléaires et leurs bassins sont d'une grande importance dans la caractérisation de la liaison métallique et présentent un intérêt théorique considérable. Il y a un ensemble unique de lignes de vecteurs de gradient qui proviennent de l'infini et se terminent à un point entre deux atomes liés, par définition, les lignes de cet ensemble tombent sur la surface du flux zéro car elles satisfont localement l'Eq. (2.7). Il faut noter que les trois surfaces de flux nul représentés sur la Fig2.5 sont entre les atomes de bore et de fluor. L'atome de bore étant délimité par trois surfaces de flux nul, fusionne en paires à l'infini entre les bassins de fluor. Il n'y a aucune surface à flux nul entre une paire d'atomes de fluor dans  $\text{BF}_3$ . La définition topologique d'un atome résulte de la condition limite exprimée dans l'Eq.(2.7) et qui s'applique à chaque point de la surface. Cette

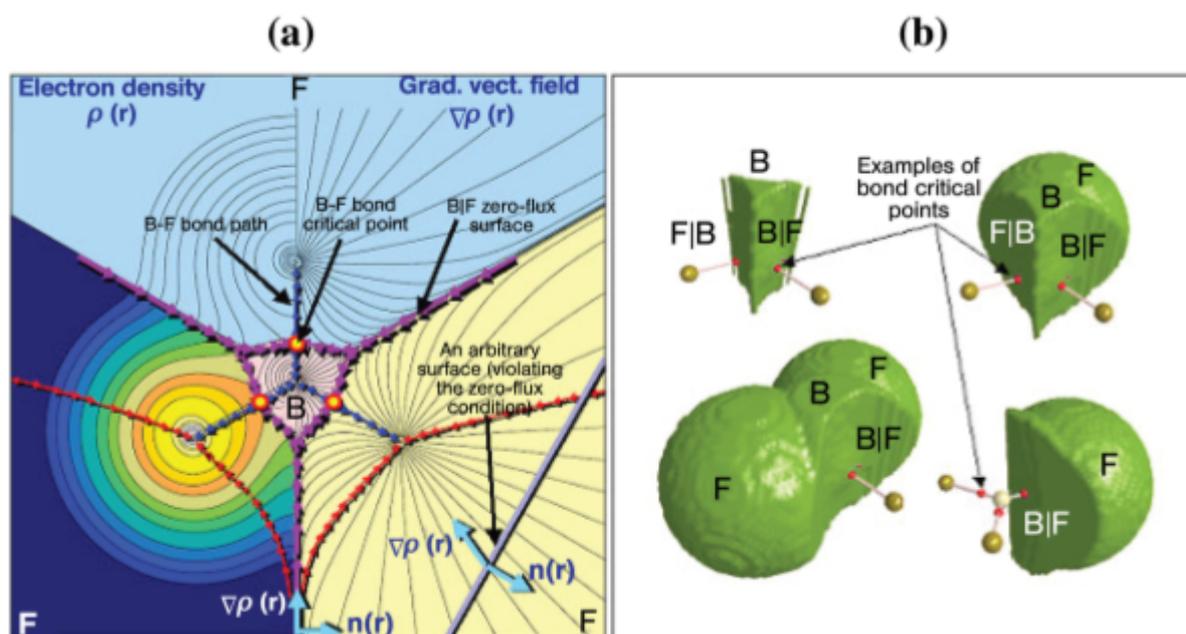


FIGURE 2.5 – La densité électronique (à gauche) et le champ de vecteurs de gradient (à droite) de la densité dans le plan moléculaire de  $\text{BF}_3$ . Les flèches bleues reliant les noyaux tracent aux chemins de liaisons. Les flèches rouges délimitant le bassin atomique traçant les intersections des surfaces de flux nul avec le plan. Les petits cercles dessinés sur les trois chemins de liaison sont les points critiques (BCP) de la liaison B-F. L'intersection d'une surface arbitraire dans le plan de la figure, la ligne droite sur la partie inférieure droite de (a), est montrée comme étant traversée par des vecteurs de gradient et il est contrasté avec une surface de flux nul. (b) Quatre bassins en trois dimensions de la densité d'atomes et groupements d'atomes de  $\text{BF}_3$ .

répartition spatiale réelle de la densité électronique a prouvé être enracinée dans la mécanique quantique car elle met une cohérence entre la définition topologique d'un atome dans une molécule et la définition de système quantique ouvert [10; 11].

### 2.1.4 La partition atomique des propriétés moléculaires

La théorie quantique des atomes dans les molécules est une généralisation de la mécanique quantique pour les systèmes quantiques ouverts. Bader a montré que la partition topologique des molécules en bassins atomiques est essentielle au développement de la mécanique quantique des systèmes ouverts [10]. La condition de flux zéro de l'Eq.(2.7), est la contrainte nécessaire pour l'application du principe de l'action stationnaire de Schwinger [11] à une partie d'un système quantique [10].

Le partitionnement de l'espace moléculaire en bassins atomiques permet de diviser les propriétés électroniques en contributions atomiques dans un cadre théorique cohérent. Parmi les propriétés souvent discutées, les charges atomiques et les polarisations électriques, les volumes atomiques, les énergies totales atomiques (et les différentes contributions aux énergies atomiques) et la localisation des électrons dans un bassin ou la délocalisation entre deux bassins [2; 12]. La valeur moyenne d'opérateur sur l'ensemble de l'espace est donnée par la somme des valeurs moyennes de cet opérateur calculées sur tous les atomes de la molécule ou du cristal :

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i^{\text{tous atoms dans la molecule}} (N \int_{\Omega_i} \{ \int \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau' \} dr) \quad (2.8)$$

$$= \sum_i^{\text{tous atoms dans la molecule}} \left( \int_{\Omega_i} \rho_O dr \right) = \sum_i^{\text{tous atoms dans la molecule}} O(\Omega_i) \quad (2.9)$$

ou  $\langle \hat{O} \rangle_{\text{molecule}}$  est la valeur moyenne moléculaire de l'opérateur  $\hat{O}$ ,  $O(\Omega_i)$  est la valeur moyenne de cet opérateur sur un atome  $\Omega_i$ , et où la somme porte sur tous les atomes de la molécule ou de cristal. L'intégration sur les coordonnées de tous les électrons et la sommation sur toutes les spins est symbolisée par :  $\int d\tau'$ . L'équation 2.9 implique que toute propriété moléculaire  $O$  qui peut être exprimée en termes de propriété de densité correspondante dans l'espace  $\rho_O(r)$  peut être écrit en tant que somme des contributions atomiques obtenues en faisant la moyenne de l'opérateur approprié sur le volume de l'atome, c'est-à-dire qu'il présente une additivité atomique.

### 2.1.5 La surface nodale dans le laplacien d'une molécule

Le Laplacien est essentiellement une seconde dérivée, son signe indique des régions de concentration ou d'épuisement de la charge électronique locale par rapport au voisinage. Ainsi, lorsque  $\nabla^2\rho(r) > 0$ , la densité est épuisée et étendue par rapport à sa distribution moyenne et  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , la densité est localement concentrée, étroitement liée et compressée par rapport à sa distribution moyenne.

Le Laplacien illustre la structure de couche sphérique des atomes isolés en termes de couches alternées de concentration de charge suivies de couches de déplétion de charge [6; 13]. Les nœuds sphériques dans les Laplaciens sont des enveloppes délimitant des régions ou de concentration de densité. La couche externe de la concentration de charge, est suivie par une couche de déplétion de charge, s'étendant à l'infini est appelée concentration de charge de couche de valence (VSCC).

Les atomes liés par une liaison covalente ont une charge de liaison concentrée dans la région entre leurs noyaux. En plus des concentrations de charge de liaison, les paires libres sont associées à des concentrations de charge non liées. Ces observations reflètent une cartographie essentielle entre le Laplacien de la densité d'électrons et le Laplacien de la densité de pair conditionnelle lorsque les électrons ont tendance à être localisés [14]. Le laplacien de la densité est caractérisé par une topologie riche qui fournit une base pour le modèle VSEPR [15; 16] de la géométrie moléculaire [12; 17; 18].

### 2.1.6 Propriété des liaisons

Une surface de flux nul est définie par un ensemble particulier des trajectoires de  $\nabla\rho(r)$  ces trajectoires se terminent en un seul point le point critique de liaison, où  $\nabla\rho(r) = 0$ . Il existe un BCP entre chaque paire d'atomes qui sont liés, c'est-à-dire deux atomes liés par un chemin de liaison et partageant une surface interatomique commune de flux zéro. En plus de l'ensemble des trajectoires qui se terminent au BCP et définissent une surface interatomique, une paire de trajectoires provient du BCP, chaque membre de cette paire se terminant à l'un des noyaux des atomes liés. Cette dernière paire de trajectoires définit le chemin de liaison [19]. Les interactions de liaison chimique sont caractérisées et classées en fonction des propriétés des densités électronique et d'énergie au BCP, collectivement appelées «propriétés de liaison».

### 2.1.7 Densité des électrons au BCP ( $\rho_b$ )

La force d'une liaison chimique et son ordre de liaison ( $O_l$ ), sont reflétées dans la densité électronique ( $\rho_b$ ) au BCP [12]:

$$O_l = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (2.10)$$

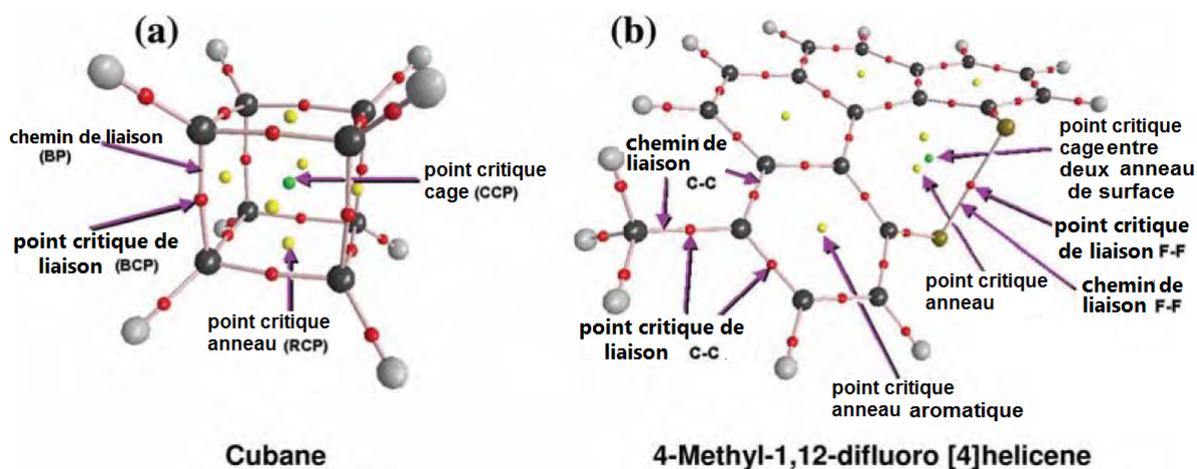


FIGURE 2.6 – Graphique moléculaire de cubane (a) et 4-méthyl-1,12-difluoro[4]hélécène (b) : montrant les chemins de liaisons et les différents points critiques : points critiques nucléaire (C,H,F), points critiques de liaison, d’anneau et de cage .

Où A et B sont des constantes qui dépendent de la nature des atomes liés. En général,  $\rho_b$  est supérieur à (0.20 au) dans la liaison covalente et inférieur à (0,10 au) pour l’interaction ionique, van der Waals, hydrogène, dihydrogène.  $\rho_b$  a été montrée fortement corrélée avec l’énergie de liaison pour plusieurs types d’interaction de liaison [20; 21] et avec la longueur de liaison des interactions de liaison de S–S [22].

### 2.1.8 Rayon de liaison d’un atome ( $r_b$ ) et la longueur du chemin de liaison

La distance d’un BCP du noyau de l’atome A détermine le " rayon de liaison" de cet atome par rapport à l’interaction définie par le BCP noté  $r_b(A)$ . Si le chemin de liaison coïncide avec l’axe internucléaire, la somme des deux rayons de liaisons associés est appelée la longueur du chemin de liaison est égale à la longueur de liaison. Cependant, si le chemin de liaison est courbé, ou contraint chimiquement, la longueur du chemin de liaison dépassera la longueur de liaison. Des exemples de ce dernier comportement sont trouvés pour des interactions liées à l’hydrogène et pour la liaison dans des molécules cycliques contraintes (par exemple, les chemins de liaison C-C courbes dans la molécule cubaine, figure (2.6 a)).

### 2.1.9 Le laplacien de la densité d’électrons au BCP ( $\nabla^2\rho_b$ )

Le Laplacien au BCP est la somme des trois courbures de la densité au point critique (Eq (2.5)), les deux perpendiculaires au chemin de liaison,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont négatifs (par convention,  $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ ) alors que le troisième,  $\lambda_3$ , situé le long du chemin des liaisons, est

positif. Les courbatures négatives mesurent l'étendue dans lequel la densité est concentrée le long du chemin de liaison et la courbure positive mesure l'étendue dans lequel elle est épuisée dans la région de la surface interatomique et concentrée dans les bassins atomiques individuels.

Dans la liaison covalente, les deux courbures négatives sont dominantes et  $\nabla^2\rho_b < 0$ . Par exemple, ( $\nabla^2\rho_b = -1,1$  au) pour une liaison C-H typique. En revanche, dans les liaisons à couche fermées (ou dit "couche remplie"), par exemple l'interaction ionique, ou liaison hydrogène ou interactions van der Waals, l'interaction se caractérise par une déplétion de la densité dans la région de contact des deux atomes et  $\nabla^2\rho_b > 0$ . Un N-(H...O)=c. La liaison à l'hydrogène, par exemple, est caractérisée par  $\nabla^2\rho_b = +0,03$  au. Dans une liaison fortement polaire (par exemple, C-X, où X=O,N,F), il existe une importante accumulation de densité d'électrons entre les noyaux, comme dans toutes les interactions partageant des électrons, mais les Laplaciens dans ce type de liaison peuvent être d'un signe ou d'autre.

### 2.1.10 La délocalisation des électrons entre atomes liés : une mesure directe de l'ordre des liaisons

Le nombre de paires d'électrons partagés entre deux atomes liés est souvent appelé *l'ordre des liaisons*. QTAIM fournit une comptabilité du nombre de paires partagées entre deux atomes en intégrant la densité d'échange une fois sur chacun des deux bassins atomiques. Cette propriété peut aussi être classée comme «propriétés atomiques», car elle implique une double intégration de la densité d'échange sur les bassins de deux atomes, mais parce qu'elle «compte» le nombre de paires d'électrons partagées entre deux atomes. Lorsqu'il est rapporté pour des atomes liés, il peut être considéré comme une propriété de liaison. La magnitude de l'échange des électrons dans le bassin de l'atome A avec ceux dans le bassin de l'atome B est appelé l'indice de délocalisation  $\delta(A, B)$  entre ces atomes, il est défini pour un système à couche fermée comme [23] :

$$\delta(A, B) = 2|F^\alpha(A, B)| + 2|F^\beta(A, B)| \quad (2.11)$$

Où la corrélation de Fermi se définit comme suit :

$$F^\sigma(A, B) = - \sum_i \sum_j \int_A dr_1 \int_B dr_2 \{ \Phi_i^*(r_1) \Phi_j(r_1) \Phi_j^*(r_2) \Phi_i(r_2) \} \quad (2.12)$$

$$= - \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ji}(B) \quad (2.13)$$

Où  $S_{ij}(\Omega) = S_{ji}(\Omega)$  est l'intégrale de chevauchement de deux spin orbitales sur une région  $\Omega$ .  $\sigma$  représente le spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

La matrice de densité de second ordre obtenue à partir d'un calcul d'interaction de configuration (CI) (qu'est une méthode post-Hartree-Fock linéaire variationnelle pour la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour un système chimique quantique multi-électronique. Il peut également être exprimé en termes de produits de fonctions de base multipliées par les coefficients appropriés permettant d'exprimer la densité de pair intégrée en termes de contributions de chevauchement. Ainsi, des termes similaires à ceux de l'équation (2.13) multipliés par les coefficients appropriés apparaissent dans l'expression de CI pour  $F^\sigma(A,B)$  et la délocalisation d'électrons est encore décrite en termes d'échange d'électrons entre orbitales moléculaires, en incorporant une fonction d'onde de Coulomb avec la corrélation de Fermi[23].

Si l'intégration double dans l'équation (2.13) est effectuée sur un seul bassin atomique, disons l'atome A, cela donnerait la corrélation totale de Fermi pour les électrons dans la région A [24] :

$$F^\sigma(A,A) = \int_A dr_1 \int_A dr_2 \rho^\sigma(r_1) h^\sigma(r_1, r_2) \quad (2.14)$$

Où sa valeur limite est  $-N^\sigma(A)$ , le négatif de la population de  $\sigma$ -spin de l'atome A, c'est-à-dire que le nombre d'électrons  $\sigma$  dans A est totalement localisé dans cet atome car toute la densité de  $\sigma$ -spin restante serait alors exclue de A. En d'autres termes, Si cette valeur limite est atteinte, cela implique que les électrons de A n'interagissent pas avec des électrons à l'extérieur de A. Ainsi, un indice de localisation  $[\lambda(A)]$  est défini comme :

$$\lambda(A,A) = |F^\alpha(A,A)| + |F^\beta(A,A)| \quad (2.15)$$

La limite de la localisation totale, tout en approchant très près de ( $\geq 95\%$ ) dans les systèmes ioniques, ne peut généralement pas être atteinte. Et, on trouve que  $|F^\sigma(A,A)| < N^\sigma(A)$ , indiquant que les électrons dans la région A échangent toujours avec des électrons à l'extérieur de A, c'est-à-dire qu'ils sont délocalisés. La corrélation de Fermi nous aide à trouver tous les électrons; la somme des indices de localisation et la moitié de tous les indices de délocalisation N, de même que le nombre total d'électrons dans la molécule. Ceci, à son tour, fournit une mesure de la façon dont ces électrons sont localisés dans les bassins atomiques individuels et délocalisés entre eux, ce qui entraîne la comptabilité des électrons dans la molécule :

$$N(A) = \lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \delta(A, B) \quad (2.16)$$

Dans quelle mesure, la somme de la localisation et les indices de délocalisation (équation (2.16)) récupère la population totale électronique moléculaire qui est une mesure globale de la qualité des intégrations atomiques. Il est important de se rendre compte qu'un indice de délocalisation peut être calculé entre n'importe quelle paire d'atomes soit liés soit non. Lorsque  $\delta(A, B)$  est calculé entre des atomes liés, il donne une mesure de l'ordre de liaison entre ces atomes si les paires d'électrons sont également partagées (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de charge appréciable) [23; 25]. Du fait que  $\rho_b$  et l'ordre des liaisons, ces deniers sont fortement corrélés voir Éq(2.10). Matta et Hernández-Trujillo [26] ont suggéré d'étalonner cette corrélation à l'aide de l'indice de délocalisation plutôt que des ordres attribués arbitrairement :

$$\delta(A, B) = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (2.17)$$

L'équation (2.17) permet l'étalonnage expérimentale de  $\rho_b$  avec des indices de délocalisation obtenus par calcul. L'équation ajustée peut ensuite être utilisée pour obtenir des estimations expérimentales pour des informations sur le partage d'électrons contenues dans une matrice de densité complète, et les informations qui ne sont pas accessibles dans une expérience de diffraction de rayons X conventionnelle pour déterminer expérimentalement  $\rho_b$  [26].

### 2.1.11 Population électronique $[N(\Omega)]$ et de charge $[q(\Omega)]$

La population électronique totale d'un atome dans une molécule est donnée par :

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (2.18)$$

Qui peut également s'exprimer explicitement en fonction des populations de spin séparées, car la valeur moyenne de l'opérateur nombre de particules (qui est un observable qui compte le nombre de particules), un opérateur intégral, est calculée en moyenne sur un sous-système quantique ouvert approprié :

$$N(\Omega) = \sum_i [\langle \psi_i(r) | \psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\alpha} + \langle \psi_i(r) | \psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\beta}] \quad (2.19)$$

Dans lequel les populations de spin séparées sont données par :

$$\langle \psi_i(r) | \psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\sigma} = \int_{\Omega} \psi_i^{\sigma*}(r) \psi_i^{\sigma}(r) dr \equiv S_{ii}^{\sigma}(\Omega) \quad (2.20)$$

Où  $\sigma$  se réfère à  $\alpha$ -spin ou  $\beta$ -spin, et  $S_{ii}^{\sigma}(\Omega)$  est le  $i$ ème élément diagonal de la matrice de chevauchement atomique. La charge atomique est obtenue en soustrayant  $N(\Omega)$  de la charge nucléaire  $Z_{\Omega}$  :

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (2.21)$$

En raison de la manière dont les populations atomiques sont définies. On peut réclamer que les équations (2.19) et (2.20) des populations QTAIM et les charges sont des valeurs moyennes quantique juste . C'est-à-dire, ce sont des «observables» au sens mécanique quantique [2; 27]. Les observables ne sont pas nécessairement mesurables dans la pratique, mais toute quantité mesurable est observable peut être exprimée en termes d'un ou de plusieurs observables. Des preuves expérimentales indirectes appuient fortement la nature physique des populations atomiques de QTAIM et de ces charges [28].

### 2.1.12 Volume Atomique [ $Vol.(\Omega)$ ]

Le volume atomique est défini comme l'espace délimité par l'intersection des Surface (s) de flux zéro délimitant l'atome à l'intérieur moléculaire et une enveloppe d'isodensité extérieure choisie (si une partie du bassin de cet atome s'étend à l'infini). Alors qu'une molécule s'étend en principe à l'infini, une isodensité externe de  $\rho(r) = 0.001$  au est habituellement choisie comme surface extérieure de délimitation pour deux raisons :

- 1. Cette isosurface recouvre étroitement les volumes expérimentaux de van der Waals dans la phase gazeuse, et
- 2. elle renferme habituellement plus de 99% de la population d'électrons de la molécule [2]. La surface de van der Waals en phase condensée est plus proche de l'enveloppe d'isodensité 0.002 au [2].

### 2.1.13 Le Laplacien :

La fonction laplacienne a les dimensions des *electrons*  $\times$  *longueur*<sup>-5</sup> . A cause de la condition limite du flux zéro, voir l'équation (2.7). Le laplacien de la densité électronique disparaît lorsqu'il est intégré sur un bassin atomique, comme on peut le voir à partir de :

$$\begin{aligned}
 L(\Omega) &= K(\Omega) - G(\Omega) \\
 &= -\frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} dr [\nabla^2 \rho(r)] \\
 &= -\frac{\hbar^2}{4m} \int dS(\Omega, r) \nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

La dernière égalité n'est valable que pour le système global ou si l'intégration est effectuée sur un système quantique ouvert propre délimité par des surfaces à flux nul. La proximité des Laplaciens intégrés à zéro est souvent utilisée comme indicateur de la précision numérique des intégrations atomiques. Les écarts par rapport à zéro sont une mesure de l'erreur d'intégration.  $L(\Omega) \leq ca.1.0 \times 10^{-3} au$  pour les deuxième et troisième ligne du tableau périodique (période) et  $L(\Omega) \leq ca.1.0 \times 10^{-4} au$  pour les atomes d'hydrogène sont considérés comme acceptables et sont généralement associés à des énergies atomiques qui s'ajoutent à une  $kcal mol^{-1}$  de l'énergie totale moléculaire calculée directement pour une molécule de taille moyenne (100 atomes ou moins).

## 2.2 Application de la théorie "QTAIM" dans la polarisabilité est l'hyperpolarisabilité :

### 2.2.1 Polarisation dipolaire atomique [ $\mu(\Omega)$ ]

Aussi connu comme le premier moment électrostatique atomique, la polarisation dipolaire atomique est la moyenne de l'espace atomique du vecteur de position électronique. C'est un vecteur tridimensionnel avec des composantes et une amplitude définies dans les équations (2.23) et (2.24), donné respectivement par :

$$\mu(\Omega) = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -e \int_{\Omega} x \rho(r) dr \\ -e \int_{\Omega} y \rho(r) dr \\ -e \int_{\Omega} z \rho(r) dr \end{pmatrix} \equiv -e \int_{\Omega} r_{\Omega} \rho(r) dr \tag{2.23}$$

$$|\mu(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \tag{2.24}$$

avec l'origine du vecteur  $r_{\Omega}$  au noyau de l'atome  $\Omega$ , c.à.d.  $r_{\Omega} = r - R_{\Omega}$ ,  $r$  étant les coordonnées de l'électron et  $R_{\Omega}$  les coordonnées nucléaires de l'atome  $\Omega$ . Le premier moment mesure la polarisation de la densité de charge, c'est-à-dire la variation de la sphéricité de la densité électronique. La polarisation dipolaire peut être utilisée pour comprendre les origines des moments dipolaires moléculaires permanents et induits ainsi que de la po-

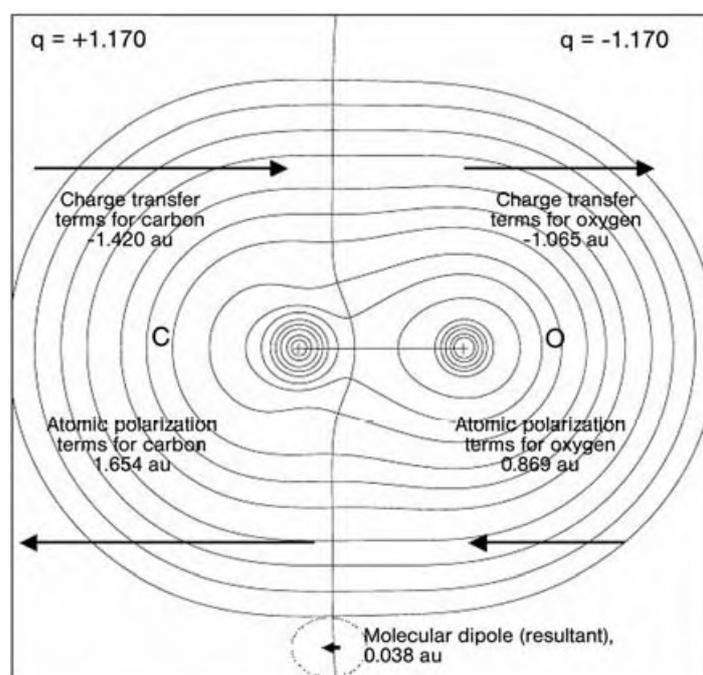


FIGURE 2.7 – Courbe du contour de la densité électronique du CO, montrant les magnitudes et les directions des dipôles atomiques et de transfert de charge (les longueurs des flèches sont proportionnelles aux magnitudes des dipôles). La tête d'une flèche pointe vers l'extrémité négative d'un dipôle. Le moment dipolaire moléculaire est donné par la somme vectorielle des termes de transfert de charge  $\mu_{CT}$ .

larisation diélectrique dans les matériaux [29; 30]. Le moment dipolaire de la molécule de CO a la polarité  $\delta^-C = O\delta^+$ , contrairement à ce que nous attendons en se basant sur les électronégativités relatives du carbone et de l'oxygène. Cette observation est facilement expliquée quand on considère à la fois les charges atomiques et les dipôles atomiques. Les charges atomiques calculées sont en effet, en accord avec les électronégativités relatives attendues de ces deux atomes (une électronégativité de 2.5 pour le carbone et de 3.5 pour l'oxygène) [31] avec le carbone portant une charge positive [ $q(C) = +1.17 au$ ] et l'oxygène charge négative, résultant en un dipôle de transfert de charge avec la direction  $+1.17\vec{C} = \vec{O}^{-1.17}$ . La densité électronique de chacun des deux bassins atomiques répond au transfert de charge de dipôle avec une polarisation dipolaire  $\vec{C} = \vec{O}$  opposée d'une amplitude qui est non seulement suffisante pour annuler le transfert de charge de dipôle, mais aussi pour le dépasser légèrement. Le résultat est un petit dipôle en accord complet avec le résultat expérimental inattendu (figure 2.7). Ainsi, il est nécessaire de prendre la somme vectorielle des deux dipôles de transfert de charge et de polarisation atomique pour définir les contributions atomiques ou de groupe au moment moléculaire dipolaire [29; 30].

### 2.2.2 Polarisation quadrupolaire atomique $[Q(\Omega)]$

Le tenseur de polarisation quadripolaire atomique est également connu sous le nom de second moment électrostatique atomique. C'est un tenseur symétrique sans trace défini comme :

$$\begin{aligned}
 Q(\Omega) &= \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \int_{\Omega} (3x_{\Omega}^2 - r_{\Omega})\rho(r) dr & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega}y_{\Omega}\rho(r) dr & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega}z_{\Omega}\rho(r) dr \\ 3 \int_{\Omega} y_{\Omega}x_{\Omega}\rho(r) dr & \int_{\Omega} (3y_{\Omega}^2 - r_{\Omega})\rho(r) dr & \int_{\Omega} y_{\Omega}z_{\Omega}\rho(r) dr \\ 3 \int_{\Omega} z_{\Omega}x_{\Omega}\rho(r) dr & \int_{\Omega} z_{\Omega}y_{\Omega}\rho(r) dr & \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega})\rho(r) dr \end{pmatrix} \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

Où, comme pour le premier moment, l'origine est placée au noyau. Si la densité électronique atomique a une symétrie sphérique, alors  $\int_{\Omega} x_{\Omega}^2\rho(r) dr = \int_{\Omega} y_{\Omega}^2\rho(r) dr = \int_{\Omega} z_{\Omega}^2\rho(r) dr = \frac{1}{3} \int_{\Omega} r_{\Omega}^2\rho(r) dr$  et  $Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz}$ . Ainsi, le moment quadrupolaire est une autre mesure de la déformation qui est une déviation de la densité électronique atomique de la symétrie sphérique. Par exemple, si une composante diagonale de  $Q(\Omega) < 0$ , la densité électronique est concentrée le long de cet axe, et vice versa. Il est toujours possible de trouver un système de coordonnées tel que le tenseur d'origine en Eq (2.25)  $[Q(\Omega)]$  est diagonalisé  $[\mathcal{L}(\Omega)]$ . La diagonalisation de  $[Q(\Omega)]$  correspond à une rotation du système de coordonnées original. Le tenseur quadrupolaire diagonalisé correspondant à l'équation (2.25) s'écrit :

$$\mathcal{L}(\Omega) = \begin{pmatrix} \mathcal{L}_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{L}_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{L}_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

où  $\mathcal{L}_{x'x'}$ ,  $\mathcal{L}_{y'y'}$  et  $\mathcal{L}_{z'z'}$  sont les valeurs principales du moment quadrupolaire par rapport aux axes principaux (rotation), les axes  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$ , correspondent à des axes de symétrie s'ils existent dans la distribution de densité électronique (les nombres premiers seront supprimés pour la simplicité). La propriété sans trace du tenseur défini dans l'équation (2.25) (ou sous sa forme diagonale, équation (2.26)) est une conséquence de l'égalité suivante :

$$r_{\Omega}^2 = x_{\Omega}^2 + y_{\Omega}^2 + z_{\Omega}^2 \quad (2.27)$$

ce qui est toujours vrai dans n'importe quel système de coordonnées. Donc :

$$(Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz}) = (\mathfrak{L}_{xx} + \mathfrak{L}_{yy} + \mathfrak{L}_{zz}) = 0 \quad (2.28)$$

et seulement cinq composantes indépendantes spécifient complètement  $Q(\Omega)$  dans le système de coordonnées original et seulement deux sont suffisantes pour spécifier sa forme diagonalisée  $\mathfrak{L}(\Omega)$ . Enfin, l'amplitude du moment de polarisation quadripolaire [32] est définie comme :

$$|Q| = \sqrt{\frac{2}{3}(Q_{xx}^2 + Q_{yy}^2 + Q_{zz}^2)} = \sqrt{\frac{2}{3}(\mathfrak{L}_{xx}^2 + \mathfrak{L}_{yy}^2 + \mathfrak{L}_{zz}^2)} \quad (2.29)$$

### 2.2.3 Propriétés de réponse atomique :

La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) est un outil très fort pour une description atomique des propriétés de la réponse moléculaire à un champ électriques. Les propriétés de réponse moléculaire sont des mesures des observables de la façon dont une molécule change suite à des interactions avec des sources externes, telles qu'un champ électriques. Les tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité d'un dipôle électrique sont des mesures de la façon dont le moment dipolaire électrique d'une molécule change en réponse à un champ électrique externe.

Une méthode pour définir les contributions atomiques indépendantes de l'origine aux dipôles électriques, les polarisabilités électriques de réponse a été introduites par Bader et al. [2; 33]. L'essence de cette méthode est d'exprimer chaque contribution atomique comme la somme d'une contribution de «polarisation» atomique et d'un ensemble de contributions de «transfert» associées à chaque groupe auquel l'atome est lié. L'expression et l'interprétation d'une contribution de polarisation atomique, comme la polarisation d'une distribution de densité de propriété nulle dans le noyau est similaire à celle de la molécule dans son ensemble. La contribution de transfert associée à un groupe lié à une propriété de réponse atomique est donnée par le vecteur de translation pondérée du noyau de l'atome au point critique de liaison correspondant. Cette méthode fournie non seulement des propriétés de réponse atomique et de groupe transférables compatibles avec des schémas d'additivité développés à partir de données expérimentales [33; 34], mais est également assez intuitive. Lorsque le moment dipolaire électrique  $\mu$  d'une molécule est simplement partitionné en contributions atomiques [35], la contribution de l'atome  $\Omega$  est constituée d'un terme de "polarisation" indépendant de l'origine,  $\mu_P(\Omega)$ , et un terme de «transfert de charge» dépendant de l'origine,  $\underline{\mu}_C(\Omega)$  :

$$\underline{\mu}(\Omega) = - \int_{\Omega} [r - R_{\Omega}] \rho(r) dr + [R_{\Omega} - R_0] Q(\Omega) = \mu_P(\Omega) + \underline{\mu}_C(\Omega) \quad (2.30)$$

où  $Q(\Omega)$  est la charge nette de l'atome  $\Omega$ ,  $R_\Omega$  est le vecteur de position de l'atome  $\Omega$ , et  $R$  est l'origine arbitraire du système de coordonnées moléculaires. Les termes soulignés sont utilisés ici pour indiquer les termes dépendant de l'origine. car  $\underline{\mu}_C(\Omega)$  dépend de  $R$  (sauf si  $Q(\Omega)$  est nul),  $\underline{\mu}(\Omega)$  tel qu'il est défini dans l'Eq (2.30) n'a généralement pas de sens, tout comme  $\mu$  lui-même n'a généralement pas de sens pour les molécules chargées. Laidig et Bader [34] ont d'abord montré que pour les molécules neutres, on peut utiliser une définition plus approfondie de la contribution atomique «transfert de charge»,  $\underline{\mu}_C(\Omega)$ , qui est à la fois indépendante de l'origine et physiquement raisonnable :

$$\mu_C(\Omega) = \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} [R_b(\Omega|\Lambda) - R_\Omega] Q(\Lambda_\Omega^G) \quad (2.31)$$

Dans cette expression,  $N_b(\Omega)$  est le nombre de points critiques liés au noyau de l'atome  $\Omega$ ,  $R_b(\Omega|\Lambda)$  est le vecteur de position du point critique de liaison entre l'atome  $\Omega$  et l'atome  $\Lambda$ , et  $Q(\Lambda_\Omega^G)$  est la charge nette du groupe  $\Lambda_\Omega^G$  qui est lié à l'atome  $\Omega$  par l'atome  $\Lambda$ . Par exemple, dans la molécule de méthanol  $R_b(C|O)$  est le vecteur de position du point critique de liaison entre les atomes C et O et  $Q(O_C^G)$  est la charge nette du groupe OH.

Les formules analogues à l'équation (2.31) ont également été utilisées pour partitionner les tenseurs de polarisabilité [31; 34] ainsi que des tenseurs de magnétisabilité et les moments de transition électronique de molécules en contributions atomiques et de groupes indépendantes de l'origine. Pour les structures moléculaires dans lesquelles les atomes  $\Omega$  et  $\Lambda$  sont liés dans un ou plusieurs anneaux,  $Q(\Lambda_\Omega^G)$  n'est généralement pas bien défini (l'exception étant des liaisons symétriquement équivalentes reliant l'atome au anneau ou aux anneaux) car le groupe  $\Lambda_\Omega^G$  auquel appartient  $\Lambda$  a au moins une autre liaison à l'atome  $\Omega$ , disons via l'atome  $\Lambda'$ . Il n'est donc pas clair à quelle partie du groupe contenant à la fois  $\Lambda$  et  $\Lambda'$  est définie comme  $\Lambda_\Omega^G$  et ainsi est définie comme  $\Lambda'_\Omega^G$ . Alors, que pour les atomes dans les anneaux simples, on peut essayer d'utiliser le point critique de l'anneau bien défini au lieu des deux points critiques de liaison correspondants dans l'équation(2.31), pour les atomes dans plus d'un anneau cela ne fonctionnera pas et on est de nouveau laissé avec une définition ambiguë pour  $\Lambda_\Omega^G$ . Pour les molécules isolées, ce problème ne peut être résolu qu'en utilisant la loi de Gauss pour exprimer  $Q(\Lambda_\Omega^G)$  comme le flux de champ électrique à travers la surface interatomique entre l'atome  $\Lambda$  et l'atome  $\Omega$ .

$$\mu_C(\Omega) \neq (-1/4\pi) \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} [R_b(\Omega|\Lambda) - R_\Omega] \oint dS(\Lambda|\Omega; r_S) \cdot E(r_S) \text{ (pour molécule isolée)} \quad (2.32)$$

L'inégalité dans l'équation (2.32) se produit finalement parce que la charge nette d'un atome dans une molécule ne peut pas être exprimée uniquement en termes de flux de champ électrique à travers ses surfaces interatomiques, sauf si l'atome est de taille finie,

c'est-à-dire sauf si la somme de ses surfaces interatomiques enfermant un volume fini pour l'atome :

$$\mu_C(\Omega) = (-1/4\pi) \oint dS(\Omega|Inf; r_s) \cdot E(r_s) + (-1/4\pi) \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} \oint dS(\Omega|\Lambda; r_s) \cdot E(r_s) \quad (2.33)$$

Si une partie  $S(\Lambda|\Omega; r_s)$  de la surface limite d'un atome s'étend à l'infini, le premier terme sur le RHS de l'Eq.(2.33) sera généralement non nul. Contrairement aux fonctions de densité de propriétés locales (par exemple, la densité électronique et ses dérivées, le tenseur de contrainte, la densité de courant, etc.), qui décroissent exponentiellement loin d'une molécule, le champ électrique est une fonction non locale qui se désintègre uniquement en  $r^{-2}$  loin d'une molécule. Pour étendre l'équation (2.31) aux systèmes avec des anneaux et des cages, il est nécessaire, de se passer de la notion de groupe lié  $\Lambda_\Omega^G$  et de simplement reformuler Eq.(2.31) plus simplement, en termes de contributions de liaisons :

$$\mu_C(\Omega) = \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} [R_\Omega - R_b(\Omega|\Lambda)] Q(\Omega|\Lambda) \quad (2.34)$$

où  $Q(\Omega|\Lambda)$  est maintenant définie comme la contribution de la liaison dirigée entre les atomes  $\Omega$  et  $\Lambda$  à la charge nette de l'atome  $\Omega$ . Le problème est alors de pouvoir déterminer la manière unique à un ensemble de telles charges de liaison  $Q(\Omega|\Lambda)$  dans n'importe quelle molécule pour permettre l'utilisation de Eq (2.34). En l'absence d'un anneau contenant  $\Omega$  et  $\Lambda$ ,  $Q(\Omega|\Lambda)$  doit être égal à  $Q(\Lambda_\Omega^G)$ , donc dans ce cas on trouve l'Eq (2.31).

## 2.2.4 Contributions atomiques aux moments dipolaires électriques des molécules neutres

Le moment dipolaire électrique,  $\mu$ , d'une molécule est donné par :

$$\mu = - \int [r - R_0] \rho(r) dr + \sum_{\Omega=1}^{N_a} Z_\Omega [R_\Omega - R_0] \quad (2.35)$$

où  $\rho(r)$  est la densité électronique à un point  $r$  dans l'espace réel,  $Z_\Omega$  est la charge nucléaire de l'atome  $\Omega$ ,  $R_\Omega$  est le vecteur de position du noyau  $\Omega$ , et  $R_0$  est un origine arbitraire du système de coordonnées moléculaires. Pour les molécules neutres ( $Q = 0$ ),  $\mu$  est indépendant de  $R_0$ .

Comme est montré dans l'équation (2.30),  $\mu$  peut être exprimé [34; 35] en termes de contributions de polarisation dipolaire atomique,  $\mu_P(\Omega)$ , et de contributions dipolaires de transfert de charge atomique dépendant de l'origine,  $\mu_C(\Omega)$  :

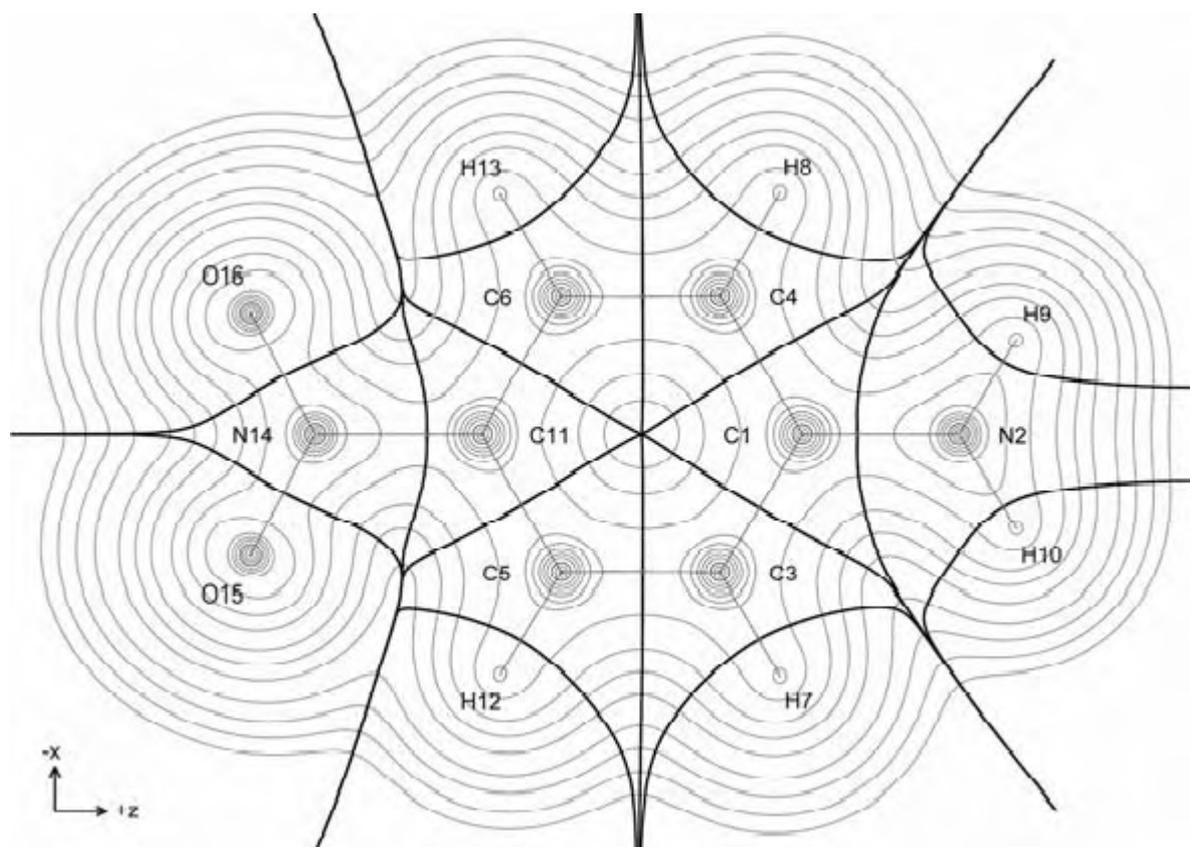


FIGURE 2.8 – Contours de densité électronique de la para-nitroaniline dans le plan nucléaire, recouverts de surfaces interatomiques (gras) et de liaisons de liaison (semi-gras).

$$\begin{aligned}
 \mu &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \left\{ - \int_{\Omega} [r - R_0] \rho(r) dr + Z_{\Omega} [R_{\Omega} - R_0] \right\} \\
 &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \left\{ - \int_{\Omega} [r - R_{\Omega}] \rho(r) dr + [R_{\Omega} - R_0] \left[ \int_{\Omega} -\rho(r) dr + Z_{\Omega} \right] \right\} \\
 &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \left\{ - \int_{\Omega} [r - R_{\Omega}] \rho(r) dr + [R_{\Omega} - R_0] Q(\Omega) \right\}
 \end{aligned}$$

on obtient :

$$\mu = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \{ \mu_P(\Omega) + \mu_C(\Omega) \} = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \mu(\Omega) = \mu_P + \mu_C \quad (2.36)$$

où  $Q(\Omega)$  est la charge nette de l'atome  $\Omega$ . En utilisant l'équation suivant :

$$Q(\Omega) = \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} Q(\Omega|\Lambda) \quad (2.37)$$

le terme dépendant de l'origine  $\underline{\mu}_C(\Omega)$  peut être exprimé en termes de charges de liaison  $Q(\Omega|\Lambda)$  comme :

$$\underline{\mu}_C(\Omega) = [R_{\Omega} - R_0] Q(\Omega) = [R_{\Omega} - R_0] \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} Q(\Omega|\Lambda) \quad (2.38)$$

finalement on obtient :

$$\mu = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \mu(\Omega) = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \{ \mu_P(\Omega) + \mu_C(\Omega) \} = \mu_P + \mu_C \quad (2.39)$$

avec

$$\begin{aligned}
 \sum_{\Omega=1}^{N_a} \mu_C(\Omega) &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} R_{\Omega} Q(\Omega) \\
 &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \underline{\mu}_C(\Omega)
 \end{aligned}$$

Notez que toutes les quantités dans les expressions pour  $\mu_P(\Omega)$  et  $\mu_C(\Omega)$  sont uniquement déterminées par la distribution de charge moléculaire. Un critère essentiel pour

Atome, $\Omega$	$\mu(\Omega)_z$	$\mu_P(\Omega)_z$	$\mu_C(\Omega)_z$	$\mu_C(\Omega \Lambda_1)_z \Lambda_1$	$\mu_C(\Omega \Lambda_1)_z \Lambda_2$	$\mu_C(\Omega \Lambda_1)_z \Lambda_3$
C1	+0.381	+0.751	-0.370	-0.422 N2	+0.026 C3	+0.026 C4
N2	-0.010	+0.170	-0.180	-0.782 C1	+0.301 H9	+0.301 H10
C3	+0.101	+0.005	+0.096	+0.024 C1	+0.083 C5	-0.011 C6
C5	+0.144	-0.030	+0.174	+0.087 C3	+0.128 C11	-0.042 H12
H7	-0.072	-0.066	-0.006	-0.006 C3		
H10	+0.016	-0.087	+0.103	+0.013 N2		
C11	+0.324	-0.568	+0.892	+0.126 C5	+0.126 C7	+0.641 N14
H12	+0.012	+0.035	-0.023	-0.023 C5		
N14	+0.927	-0.922	+1.849	+1.290 C11	+0.279 O15	+0.279 O16
O15	+0.436	+0.146	+0.290	+0.290 N14		
Total	+2.893	-0.563	+3.456			

TABLEAU 2.1 – Contributions atomiques et de liaison (en a.u.) au moment dipolaire de l'axe z de la para-nitroaniline.

toute propriété atomique est que, une fois est définie, son évaluation devrait être uniquement déterminée entièrement par la fonction d'onde moléculaire, tout comme l'évaluation de la propriété moléculaire correspondante. A titre d'exemple, le tableau 2.1 montre la composante de l'axe z de  $\mu_P$  et  $\mu_C$  et  $\mu(\Omega)$  pour chaque atome de la para-nitroaniline (représenté sur la figure 2.8). La contribution de transfert de charge totale,  $\mu_C$ , est plus de six fois celle de la contribution de polarisation totale opposée,  $\mu_P$ . Le principal contributeur de  $\mu_C$  est l'azote  $\text{NO}_2$ , N11, en particulier la contribution de sa liaison à l'anneau,  $\mu_C(\text{N14}|\text{C11})_z$ .

## 2.2.5 Contributions atomiques aux polarisabilités électriques

Lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique faible et homogène, les coefficients du développement en série de Taylor de l'énergie dans le champ électrique externe sont exprimés dans l'équation suivante :

$$E(\epsilon) = E(0) - \sum_t \mu_t \epsilon_t - \frac{1}{2!} \sum_{tu} \alpha_{tu} \epsilon_t \epsilon_u - \frac{1}{3!} \sum_{tuv} \beta_{tuv} \epsilon_t \epsilon_u \epsilon_v - \frac{1}{4!} \sum_{tuvw} \gamma_{tuvw} \epsilon_t \epsilon_u \epsilon_v \epsilon_w \quad (2.40)$$

avec

$$\begin{aligned}\mu_t &= -\frac{\partial E}{\partial \epsilon_t} \Big|_0 && (\text{moment dipolaire}) \\ \alpha_{tu} &= -\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u} \Big|_0 && (\text{polarisabilite}) \\ \beta_{tuv} &= -\frac{\partial^3 E}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v} \Big|_0 && (\text{hyperpolarisabilite } 1^{\text{ordre}}) \\ \gamma_{tuvw} &= -\frac{\partial^4 E}{\partial \epsilon_t \partial \epsilon_u \partial \epsilon_v \partial \epsilon_w} \Big|_0 && (\text{hyperpolarisabilite } 2^{\text{ordre}})\end{aligned}$$

Sa distribution électronique va changer en réponse (ici, les changements de géométrie nucléaire sont supposés être négligeables). Une mesure utile de cette réponse est le moment dipolaire moléculaire  $\mu$ , dont la dérivée première et les dérivées supérieures par rapport au champ électrique correspondent à des tenseurs mesurables de polarisabilité moléculaire et d'hyperpolarisabilité [36]. En utilisant QTAIM [2], des informations plus détaillées sur ces réponses moléculaires peuvent être obtenues, en partitionnant le moment dipolaire et ses dérivés de champ électrique en contributions atomiques [31; 34]. Le tenseur de polarisabilité dipolaire statique d'une molécule,  $\alpha$ , est le gradient ( $\nabla_E$ ) du moment moléculaire dipolaire électrique  $\mu$  à l'égard d'un externe, uniforme, et champ électrique indépendant du temps  $E$ , évalué dans la limite de champ nul :

$$\alpha = [\nabla_E \mu]_{E=0} = \left[ i \left( \frac{\partial \mu}{\partial E_X} \right) + j \left( \frac{\partial \mu}{\partial E_Y} \right) + k \left( \frac{\partial \mu}{\partial E_Z} \right) \right]_{E=0} \quad (2.41)$$

A partir des équations (2.35) et (2.41),  $\alpha$  est donné par :

$$\alpha = - \int [r - R_0] \rho^E(r) dr \quad (2.42)$$

où la dérivé de densité électronique  $[\nabla_E \rho(r)]_{E=0}$  est le gradient de  $\rho(r)$  par rapport à  $E$ , évalué à  $E = 0$  noté  $\rho^E(r)$  est donné par :

$$\rho^E(r) = [\nabla_E \rho(r)]_{E=0} = \left[ i \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial E_X} \right) + j \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial E_Y} \right) + k \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial E_Z} \right) \right]_{E=0} \quad (2.43)$$

En termes de contributions atomiques nous aurons :

$$\begin{aligned}\alpha &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \alpha(\Omega) = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \mu^E(\Omega) = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \{ \mu_P^E(\Omega) + \mu_C^E(\Omega) \} \\ &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \{ \alpha_p(\Omega) + \alpha_C(\Omega) \} = \alpha_P + \alpha_C\end{aligned}\quad (2.44)$$

Le gradient de polarisation du dipôle atomique par rapport à E,  $\alpha_P(\Omega) = \mu_P^E(\Omega)$ , contient une contribution du bassin (B),  $\alpha_{P,B}(\Omega)$ , provenant du gradient de densité  $\rho^E(r)$  dans le bassin atomique non perturbé. Il contient également une contribution de surface (S),  $\alpha_{P,S}(\Omega)$ , provenant du gradient de la surface atomique S par rapport à E :

$$\alpha_P(\Omega) = - \int_{\Omega} (r - R_{\Omega}) \rho^E(r) dr + \alpha_{P,S}(\Omega) = \alpha_{P,B}(\Omega) + \alpha_{P,S}(\Omega) \quad (2.45)$$

De même, le gradient de la contribution dipolaire de transfert de charge atomique par rapport à E,  $\alpha_C(\Omega) = \mu_C^E(\Omega)$ , contient aussi des contributions de bassin et de surface :

$$\alpha_C(\Omega) = \alpha_{C,B}(\Omega) + \alpha_{C,S}(\Omega) \quad (2.46)$$

$$\alpha_{C,B}(\Omega) = \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} [R_{\Omega} - R_b(\Omega|\Lambda)] Q_B^E(\Omega|\Lambda) \quad (2.47)$$

$$\alpha_{C,S}(\Omega) = \sum_{\Lambda=1}^{N_b(\Omega)} [R_{\Omega} - R_b(\Omega|\Lambda)] Q_S^E(\Omega|\Lambda) - Q(\Omega|\Lambda) R_b^E(\Omega|\Lambda) \quad (2.48)$$

Les dérivées du champ électrique des charges de liaison,  $Q^E(\Omega|\Lambda)$ , sont déterminés à partir des dérivées du champ électrique des charges atomiques  $Q^E(\Omega)$  :

$$Q^E(\Omega) = - \int_{\Omega} \rho^E(r) dr + Q_S^E(\Omega) = Q_B^E(\Omega) + Q_S^E(\Omega) \quad (2.49)$$

Le bassin atomique et les contributions dérivatives de la charge de la liaison de surface,  $Q_B^E(\Omega|\Lambda)$  et  $Q_S^E(\Omega|\Lambda)$ , peuvent être obtenues séparément des dérivés de charges atomiques  $Q_B^E(\Omega)$  et  $Q_S^E(\Omega)$  correspondants. Les contributions à  $\alpha(\Omega)$  des dérivées de surface par rapport à E proviennent du fait que la définition spatiale d'un atome et

la contribution d'un moment dipolaire atomique sont entièrement déterminées par la distribution des charges moléculaires, qui dépend naturellement de  $E$ . Ceci est physiquement essentiel, mais cela rend également l'évaluation du terme de  $\alpha_P(\Omega)$  et  $\alpha_C(\Omega)$  plus difficile que d'habitude. Cependant, l'évaluation de  $\alpha_P(\Omega)$  et  $\alpha_C(\Omega)$  par différenciation numérique (en utilisant des fonctions d'onde à champ fini) est simple. Par exemple :

$$\alpha_P(\Omega) \cdot k = -\frac{1}{2} \{ [\mu_P(\Omega)]_{E=\epsilon k} - [\mu_P(\Omega)]_{E=0} \} \epsilon^{-1} - \frac{1}{2} \{ [\mu_P(\Omega)]_{E=-\epsilon k} - [\mu_P(\Omega)]_{E=0} \} \epsilon^{-1} \quad (2.50)$$

Où la moyenne sur les dérivés numériques pour les champs positifs et négatifs est utilisée. La différenciation numérique pour obtenir  $\alpha_P(\Omega)$  et  $\alpha_C(\Omega)$ , ainsi que l'évaluation directe des apports de bassin (impliquant les dérivés de densité analytique  $\rho^E$ ), permettent d'obtenir par différence les contributions des dérivées de surface à  $\alpha_P(\Omega)$  et  $\alpha_C(\Omega)$ . Notez que la somme de toutes les contributions dérivées de la surface atomique est nulle :

$$\alpha_S = \sum_{\Omega=1}^{N_a} \alpha_S(\Omega) = \sum_{\Omega=1}^{N_a} [\alpha_{p,S}(\Omega) + \alpha_{C,S}(\Omega)] \quad (2.51)$$

Ainsi, la polarisabilité moléculaire peut être écrite comme suite :

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} \alpha(\Omega) = \sum_{\Omega=1}^{N_a} [\alpha_P(\Omega) + \alpha_C(\Omega)] \\ &= \sum_{\Omega=1}^{N_a} [\alpha_{p,B}(\Omega) + \alpha_{C,B}(\Omega) + \alpha_{p,S}(\Omega) + \alpha_{C,S}(\Omega)] = \alpha_B + \alpha_S = \alpha_B \end{aligned} \quad (2.52)$$

Bader et al.[31] ont étudié, en outre, les contributions atomiques et de groupe aux tenseurs de polarisabilité de la série des alcanes, et ont montré que la relation d'additivité empirique de la polarisabilité isotrope des alcanes en termes de contributions de méthylène et de groupe méthyle transférables est reflétée par contributions théoriques correspondantes du groupe ; fournissant ainsi une base théorique pour la relation empirique ou une validation expérimentale pour la définition théorique des polarisabilités QTAIM.

La figure 2.9 montre l'effet d'un champ électrique externe fini sur la distribution de charge (0.05 a.u.) appliqué le long de l'axe  $z$ . Notons que le déplacement de la charge électronique s'oppose au champ électrique alors que le déplacement des surfaces interatomiques est dans le sens opposé [34].

Atome, $\Omega$	$\alpha(\Omega)_{zz}$	$\alpha_B(\Omega)_{zz}$	$\alpha_p(\Omega)_{zz}$	$\alpha_{p,B}(\Omega)_{zz}$	$\alpha_C(\Omega)_{zz}$	$\alpha_{C,B}(\Omega)_{zz}$
C1	+9.332	+10.623	-3.152	-0.417	+12.484	+11.040
N2	+17.854	+16.963	-0.034	+5.210	+17.888	+11.753
C3	+12.865	+13.133	-2.792	+1.458	+15.657	+11.674
C5	+12.077	+12.220	-4.530	+0.013	+16.607	+12.206
H7	+1.885	+1.670	+0.859	+1.164	+1.026	+0.505
H10	+1.380	+1.364	+0.848	+0.944	+0.532	+0.370
C11	+12.136	+13.844	+0.580	+1.514	+12.716	+12.330
H12	+1.250	+1.004	+0.433	+0.632	+0.817	+0.372
N14	+16.944	+15.656	-3.830	-0.841	+20.774	+16.497
O15	+6.514	+6.310	+4.439	+4.406	+2.074	+1.904
Total	+128.214	+128.487	+9.083	+22.803	+137.297	+105.685

TABLEAU 2.2 – Contributions atomiques (en a.u.) aux principaux composants du tenseur de polarisabilité électrique de la para-nitroaniline.

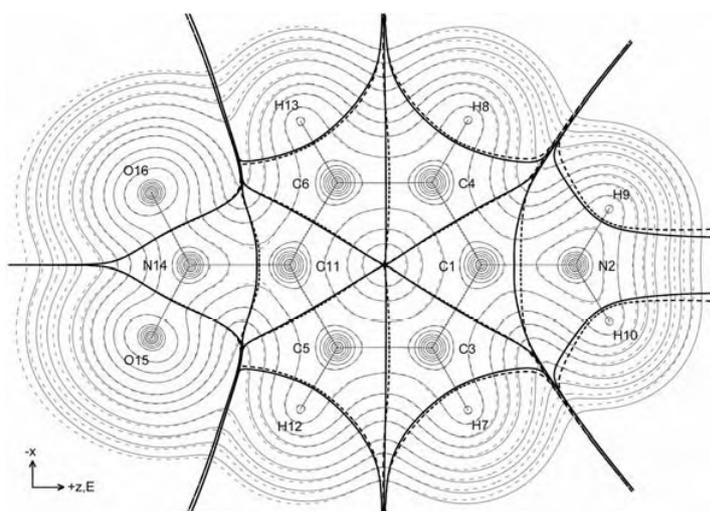


FIGURE 2.9 – Effet d'un champ électrique fini (0,05 a.u.) appliqué le long de l'axe z de la para-nitroaniline en termes de contours de densité électronique, de surfaces interatomiques (gras) et de chemins de liaison (semi-gras) dans le plan nucléaire. Les pointillés correspondent à la présence du champ alors que les traits pleins correspondent à l'absence du champ.

## 2.3 La fonction de localisation de l'électron "ELF"

La fonction de localisation électronique (ELF) a été initialement conçue par Becke et Edgecombe pour identifier des groupes électroniques localisés dans des systèmes atomiques et moléculaires [37] dans un cadre de Hartree-Fock qui est basée sur la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin  $\sigma$  en  $r_2$  sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en  $r_1$ .

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^\sigma(r_2)} \quad (2.53)$$

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^\sigma(r_2)} \quad (2.54)$$

Suivant le principe de Pauli  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$ , est une fonction nulle si  $r_1 = r_2$ . Son laplacien mesure la courbure de  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$ , qui représente une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin quand  $r_1$  tend vers  $r_2$ . Pour une fonction d'onde exprimée par un déterminant de Slater (Hartree-Fock ou Kohn-Sham) décrit par un ensemble de spin-orbitales  $\phi$ , au voisinage de l'électron de référence, le laplacien peut s'écrire comme :

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(r) = t^\sigma(r) = T_s^\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)^\sigma} \quad (2.55)$$

$$\text{avec } T_s^\sigma(r) = \sum_{i=1}^{\sigma} |\nabla\Phi(X_i)|^2 \quad (2.56)$$

ou  $T_s^\sigma$  est la densité d'énergie cinétique positive locale des fermions du système Kohn-Sham ou HF, c'est à dire pour un système fictif d'électrons indépendants. Pour les fortes valeurs de  $t^\sigma(r)$ , les électrons de même spin sont proches spatialement et pour de faibles valeurs ils restent éloignés (répulsion de Pauli). A. Savin et al. [38] ont proposé de réinterpréter  $t^\sigma(r)$  en terme d'excès d'énergie cinétique locale causée par la répulsion de Pauli. Ainsi,

$$t^\sigma(r) = T_s^\sigma - T_W^\sigma[\rho] \quad (2.57)$$

ou  $T_0^\sigma[\rho]$  est la fonctionnelle de von Weizsäcker [39] qui décrit un système de densité identique au Kohn-Sham mais sans répulsion de Pauli. Par cette définition, la quantité

$t^\sigma(r)$  est en mesure d'appréhender l'appariement électronique. La notion d'appariement est assujettie à la référence d'un système modèle comme celui du gaz homogène d'électrons proposé par Becke et Edgecombe. Ainsi,  $t_w^\sigma(r)$  (pour le modèle du gaz homogène) s'écrit :

$$t_w^\sigma(r) = T_s^\sigma = C_f \cdot (2\rho^\sigma)^{5/3} = C^{te} \text{ avec } C_f = 2.87ua \quad (2.58)$$

Originellement, Becke et Edgecombe établissent ELF pour un système couche fermée. Dans un tel système  $\rho(r) = 2\rho^\alpha = 2\rho^\beta$ . De plus les quantités  $t^\alpha(r)$  et  $t^\beta(r)$  sont telles que :

$$t^\alpha(r) = T_s^\alpha - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(r)^\alpha|^2}{\rho(r)^\alpha} = T_s^\alpha - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.59)$$

$$\text{et } t^\beta(r) = T_s^\beta - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.60)$$

Par conséquent pour un système couche fermée :

$$t_p = 2t^\alpha(r) = 2t^\beta(r) = T_s - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.61)$$

$$\text{avec } T_s^\sigma(r) = \sum_{i=1}^N |\nabla\Phi(X_i)|^2 = T_s^\alpha + T_s^\beta \text{ et } t_w = C_f \rho^{5/3} \quad (2.62)$$

Finalement l'expression de ELF standard bornée dans l'intervalle [0,1] s'écrit :

$$\text{ELF} = \left[ 1 + \left( \frac{t_p(r)}{t_w(r)} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.63)$$

La valeur  $\text{ELF} = \frac{1}{2}$  correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 (répulsion de Pauli minimale) est indiquée des régions de présence des paires ou des cœurs atomiques (fort appariement) et une faible valeur indique plutôt les régions situées entre les paires. Notons que pour les systèmes à spin polarisés [40] ( $\rho^\alpha \neq \rho^\beta$ ) ELF s'écrit :

$$\text{ELF} = \left[ 1 + \left( \frac{T_s - \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla \rho^\alpha(r)|^2}{\rho^\alpha(r)} + \frac{|\nabla \rho^\beta(r)|^2}{\rho^\beta(r)} \right)}{C_f [2(\rho^\alpha + \rho^\beta)]^{5/3}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.64)$$

Une autre interprétation parmi plusieurs, par exemple dans le contexte des processus markoviens [41; 42] l'interprétation la plus intuitive celle proposée par Savin et al. [38] dans le cadre DFT pour lequel ELF peut être compris comme une mesure locale de l'excès d'énergie cinétique locale des électrons due au principe de Pauli  $t_p$ . Cette quantité est calculée en soustrayant la contribution bosonique  $\frac{|\nabla \rho|^2}{8}$  de la densité d'énergie cinétique du système  $t(\vec{r})$ . si on considère les gaz d'électrons homogènes comme dans la définition originale on trouve la théorie ELF montrer au-dessus  $\chi(\vec{r})$  :

$$\chi(\vec{r}) = \frac{t_p(\vec{r})}{t_w(\vec{r})} \quad (2.65)$$

$$t_p(\vec{r}) = t_r(\vec{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (2.66)$$

$$t_w(\vec{r}) = C_f \rho^{5/3}(\vec{r}) \quad (2.67)$$

où  $C_f$  est la constante de Fermi. Selon cette définition, les régions d'appariement d'électrons auraient une valeur  $\chi$  faible. la fonction finale a été définie comme suit :

$$\text{ELF}(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \chi^2(\vec{r})} \quad (2.68)$$

On peut facilement voir qu'ELF va de 0 à 1 et est égal à 0,5 dans le gaz d'électrons uniforme. Notez que cette expression a également été définie dans un contexte quasirelativiste [40]. Chaque maximum de la fonction correspond à un minimum de la répulsion de Pauli et donc à une probabilité maximale d'appariement ou de présence d'électrons célibataires pour les couches ouvertes figure 2.10 et 2.11. D'autre part, les régions minimales de la répulsion de Pauli correspondent clairement aux domaines de liaisons ou aux paires libres telles qu'elles sont décrites par la VSEPR pour la molécule d'acétylène. La structure en couches de l'atome de Chlore est définie par la présence de maxima (du noyau vers la périphérie) qui correspondent aux trois couches traditionnelles de l'atome (K, L, M). Les

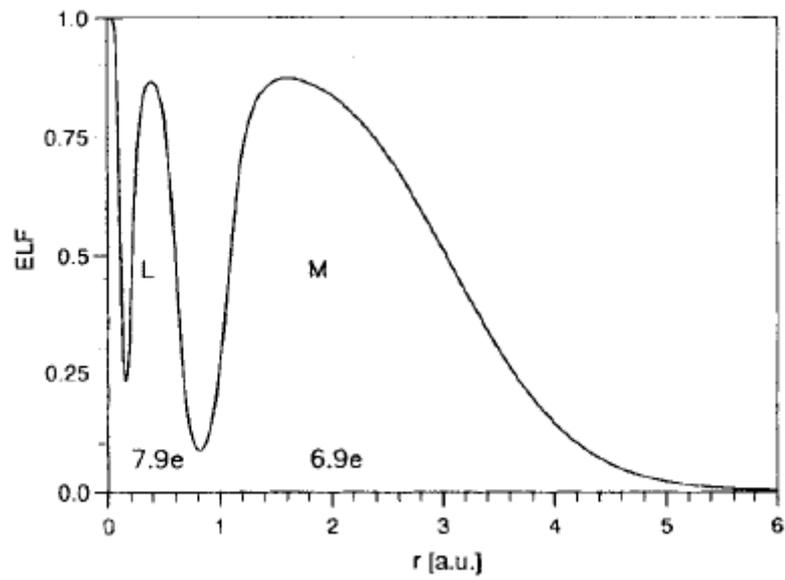


FIGURE 2.10 – La structure des couches de l'atome de chlore. Les couches sont indiquées par des lettres majuscules et le nombre des électrons sont donnés au bas des pics [43].

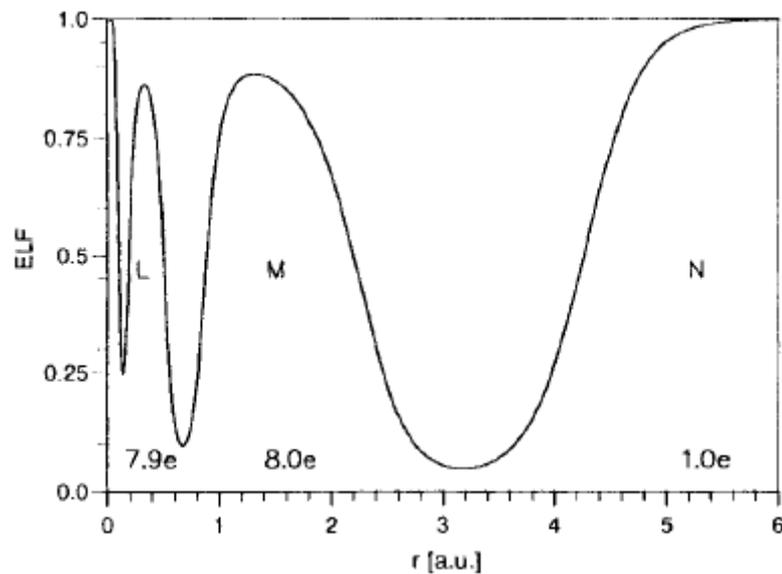


FIGURE 2.11 – La structure de la couche de l'atome de potassium. Les couches sont indiquées par des lettres majuscules et le nombre des électrons sont donnés au bas des pics [43].

Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole du bassin
0	Asynaptique	V
1	Monosynaptique	$V(X_i)$
2	Disynaptique	$V(X_i, Y_j)$
$\geq 3$	Polysynaptique	$V(X_i, Y_j, \dots)$

TABLEAU 2.3 – Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.

deux relations de la fonction ELF (standard (eq. 2.32) et spin polarisé (eq. 2.33) donnent des résultats proches pour les positions de chaque maximum. L'atome de Chlore dévoile clairement sa structure électronique en couches. La fonction ELF dans sa forme standard, semble donc adaptée à la caractérisation de la liaison que ce soit pour les couches fermées ou ouvertes [44].

### 2.3.1 Les attracteurs de la fonction ELF dans L'analyse topologique

L'analyse topologique est Développée par B. Silvi et A. Savin [45] propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique [46]. Depuis quelques années, l'analyse topologique ELF est largement utilisée en chimie pour la description de la liaison chimique [47; 48].

Les attracteurs ELF identifient les domaines de répulsion de Pauli minimale, c'est à dire un maximum pour la fonction ELF, ce qui localise les zones d'appariement électronique dans l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par un bassin. Les domaines se situent généralement là où la théorie VSEPR prédit leurs positions. L'interprétation chimique de l'analyse topologique fournit donc une assise au modèle VSEPR. Les attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendre une déformation de ces attracteurs. Ainsi, pour les molécules linéaires, tout attracteur en dehors de l'axe moléculaire sera déformé suivant un tore centré sur l'axe. Ce type d'attracteur est logiquement dit torique. Pour les atomes, les attracteurs sont des sphères concentriques centrées autour du noyau. Ils caractérisent les diverses couches atomiques excepté pour la couche K où l'attracteur est ponctuel.

Les bassins se répartissent en bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) et les bassins de valence [49]. Un bassin est protoné s'il englobe un atome d'hydrogène. Un bassin de valence est connecté à un cœur si, d'une part les deux attracteurs sont limités par une séparatrice commune et, d'autre part, si le domaine qui entoure l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de cœur, défini par un ordre synaptique [50]. Par exemple un bassin disynaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur. Le tableau 2.3 présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

Nous pouvons considérer à titre d'exemple, la molécule de carbonyle CO qui possède

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

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

La présence ou l'absence d'un bassin di- ou polysynaptique dans une molécule est un élément fondamental puisqu'un tel bassin est un indicateur de l'existence d'une zone d'appariement entre les noyaux. Ceci correspond traditionnellement à la définition de la liaison covalente ou dative. L'absence d'un tel bassin est donc, à contrario, indicateur de liaison sans partage d'électrons (par exemple ionique). L'exploitation du laplacien de la densité au point critique de liaison (position proche d'un attracteur de la fonction ELF) couplée à l'analyse topologique de la fonction ELF est donc fondamentale pour déterminer la nature des liaisons.

### 2.3.3 Domaines de localisation

Le domaine de localisation définit un volume limité par une isosurface de points de la fonction ( $ELF_s$ ) où les points situés dans le domaine sont tels que ( $ELF > ELF_s$ ). Chaque domaine contient au minimum un attracteur. S'il n'en contient qu'un, le domaine est dit irréductible, sinon il est réductible. On considère généralement qu'un domaine de localisation irréductible délimité par une isosurface de la fonction ELF représente "une visualisation" du bassin correspondant. Pour identifier les domaines, un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué.

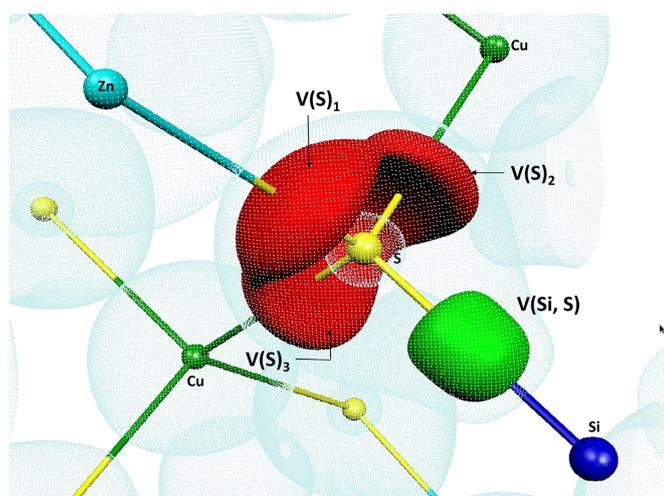


FIGURE 2.12 – Les domaines de localisation ELF

Notation du bassin	Type du bassin
C(X)	Coeur
V(X,Y)	Disynaptique
V(X,H)	Disynaptique Protoné
V(X)	Monosynaptique
V(H)	Monosynaptique Protoné

## 2.4 Références

- [1] A. J. C.Chen, B.Wu, *Sci. Sin.B* 28. 235, 1985. [iii](#), [30](#)
- [2] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules A Quantum Theory*. Oxford University Press : Oxford, U.K, 1990. [iii](#), [33](#), [34](#), [35](#), [37](#), [43](#), [47](#), [53](#)
- [3] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford University Press, Inc. New York, 1997. [34](#)
- [4] P. Popelier, *Atoms in Molecules An Introduction*. Prentice Hall London, 2000. [34](#)
- [5] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York, third edition, 1960. [35](#)
- [6] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* 91,893,928, 1991. [35](#), [38](#)
- [7] A. M. S. Gordon, J. H. Jensen, *Chem. Res.* 29, 536–543, 1996. [35](#)

- [8] P. J. S. P. L. A. Popelier, *in Chemical Modelling Applications and Theory*, vol. 2. Royal Soc. Chem., London, 2002. 35
- [9] G. N. Lewis, *Acids and Bases*. J. Franklin Inst., 1938, 226, 293–313, 2002. 35
- [10] J. M. T. Clark, *Graph. Model.* 519–525, 2004. 37
- [11] B. M. B. Ehresmann, *Mol. Model.* 342–347, 2003. 37
- [12] C. Hansch and A. Leo, *Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*. American Chemical Society 1–557, 1995. 37, 38
- [13] R. Bader, *J. Phys. Chem. A.* 102-37 7314–7323, 1998. 38
- [14] I. Riess and W. Munch, *Theor. Chim.Acta.* 58 -295–300, 1981. 38
- [15] P. Mezey, “Mol. phys,” 1999. 38
- [16] W. Kohn and A. Yaniv, “Acad. sci,” 1978. 38
- [17] W. Kohn, “Phys. rev. lett,” 1996. 38
- [18] R. Bader and P. Becker, “Chem.phys. lett,” 1988. 38
- [19] M. G. B. Ehresmann, “J. chem. inf. comput,” 2004. 38
- [20] C. Matta, “J. phys. chem.a,” 2001. 39
- [21] S. R. J.S. Murray, N. Sukumar, “J.quantum chem,” 1990. 39
- [22] P. Politzer and D. Truhlar, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potential*. New York Plenum Press, 1981. 39
- [23] K. Fukui, “Theory of orientation and stereoselection, reactivity and structure, concepts in organic chemistry,” 1975. 40, 41, 42
- [24] J. R. K. M.J. Embrechts and C. Breneman, *Computationally Intelligent Data Mining for the Automated Design and Discovery of Novel Pharmaceuticals, in Smart Engineering Systems*. Neural Networks, Fuzzy Logic, Evolutionary Programming, 1998. 41
- [25] A. D. K. Bennett and M. Embrechts, *Semi-Supervised Clustering Using Genetic Algorithms, in Artificial Neural Networks in Engineering*. ANNIE-99, 1999. 42
- [26] M. M.J.Embrechts, F.Arciniegas, *Scientific Data Mining with StripMiner in Proceedings*. Virginia IEEE Pressx, 2001. 42
- [27] R. F. Bader and P. Beddall, “Virial field relationship for molecular charge distributions and the spatial partitioning of molecular properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 7, pp. 3320–3329, 1972. 43

- [28] R. Bader, P. Beddall, and J. Peslak Jr, "Theoretical development of a virial relationship for spatially defined fragments of molecular systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, no. 2, pp. 557–566, 1973. [43](#)
- [29] R. F. Bader, "Atoms in molecules," *Accounts of Chemical Research*, vol. 18, no. 1, pp. 9–15, 1985. [45](#)
- [30] R. F. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, and C. Chang, "Properties of atoms in molecules : atomic volumes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 26, pp. 7968–7979, 1987. [45](#)
- [31] R. Bader and D. Legare, "Properties of atoms in molecules : structures and reactivities of boranes and carboranes," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 70, no. 2, pp. 657–676, 1992. [45](#), [48](#), [53](#), [55](#)
- [32] C. G. Gray, K. E. Gubbins, and C. G. Joslin, *Theory of Molecular Fluids Volume 2 Applications*, vol. 10. Oxford University Press, 2011. [47](#)
- [33] R. Bader, T. Nguyen-Dang, and Y. Tal, "A topological theory of molecular structure," *Reports on Progress in Physics*, vol. 44, no. 8, p. 893, 1981. [47](#)
- [34] K. E. Laidig and R. F. Bader, "Properties of atoms in molecules : Atomic polarizabilities," *The Journal of chemical physics*, vol. 93, no. 10, pp. 7213–7224, 1990. [47](#), [48](#), [49](#), [53](#), [55](#)
- [35] T. S. Koritsanszky and P. Coppens, "Chemical applications of x-ray charge-density analysis," *Chemical reviews*, vol. 101, no. 6, pp. 1583–1628, 2001. [47](#), [49](#)
- [36] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press, 2011. [53](#)
- [37] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems," *The Journal of chemical physics*, vol. 92, no. 9, pp. 5397–5403, 1990. [57](#)
- [38] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, and H. G. von Schnering, "Electron localization in solid-state structures of the elements : the diamond structure," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 31, no. 2, pp. 187–188, 1992. [57](#), [59](#)
- [39] C. Von Weizsacker, "On the theory of nuclear masses," *Z. Phys*, vol. 96, no. 7-8, pp. 431–458, 1935. [57](#)
- [40] M. Kohout and A. Savin, "Atomic shell structure and electron numbers," *International journal of quantum chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 875–882, 1996. [58](#), [59](#)

- [41] M. V. Putz, "Markovian approach of the electron localization functions," *International journal of quantum chemistry*, vol. 105, no. 1, pp. 1–11, 2005. [59](#)
- [42] M. V. Putz, "Density functionals of chemical bonding," *International journal of molecular sciences*, vol. 9, no. 6, pp. 1050–1095, 2008. [59](#)
- [43] J. Pilme, "Analyse topologique de quelques interactions metal-ligand," 2003. [iv](#), [60](#)
- [44] D. Chesnut and L. Bartolotti, "The electron localization function description of aromaticity in five-membered rings," *Chemical Physics*, vol. 253, no. 1, pp. 1–11, 2000. [61](#)
- [45] B. Silvi and A. Savin, "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions," *Nature*, vol. 371, no. 6499, pp. 683–686, 1994. [61](#)
- [46] A. Savin, A. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, and H. Von Schnering, "A new look at electron localization," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 30, no. 4, pp. 409–412, 1991. [61](#)
- [47] M. Alikhani, Y. Bouteiller, and B. Silvi, "Bonding, electronic, and vibrational analysis of the al- c2h4 complex using density functional theory and topological method (elf)," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 40, pp. 16092–16097, 1996. [61](#)
- [48] B. Silvi, A. Savin, and F. Wagner, "The nature of silicon-oxygen bonds in silica polymorphs," *TOPICS IN MOLECULAR ORGANIZATION AND ENGINEERING*, vol. 15, pp. 179–199, 1997. [61](#)
- [49] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, and T. F. Fässler, "Elf : The electron localization function," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 36, no. 17, pp. 1808–1832, 1997. [61](#)
- [50] B. Silvi, "The synaptic order : a key concept to understand multicenter bonding," *Journal of molecular structure*, vol. 614, no. 1-3, pp. 3–10, 2002. [61](#)

# Chapitre 3

## Résultats et discussions

*« We can only see a short distance ahead, but we can see plenty there that needs to be done. »*

---

Alan Turing

### Sommaire

---

<b>3.1 Calculs et optimisation</b> . . . . .	<b>69</b>
3.1.1 Détails de nos calculs . . . . .	69
3.1.2 Optimisation géométrique et structurale . . . . .	69
<b>3.2 Propriétés globales :</b> . . . . .	<b>70</b>
3.2.1 Aspect structural des composés : . . . . .	70
3.2.2 Propriétés structurales, électroniques et élastiques : . . . . .	71
3.2.3 Propriétés élastiques : . . . . .	73
<b>3.3 Propriétés locales :</b> . . . . .	<b>80</b>
3.3.1 Étude de la polarisabilité microscopique : . . . . .	80
3.3.2 Propriétés d'optique non linéaire pour les structures chalcopyrite défectives(DC) : . . . . .	80
3.3.3 Résultats issues de l'analyse AIM . . . . .	84
3.3.4 Moments dipolaires locales . . . . .	85
3.3.5 Analyse par l'indice ELF . . . . .	91
<b>3.4 Références</b> . . . . .	<b>92</b>

---

Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés optiques des matériaux de type zinc-blende ainsi que de leurs dérivés. Cependant, malgré la grande gamme d'études sur les propriétés électronique et optiques mené sur ces structures, les origines des moments dipolaires permanents et induits dans ces systèmes sont encore largement inconnues. Ces grandeurs sont intimement liées à la polarisabilités électriques et d'autres propriétés de la réponse optique sont essentielles pour la compréhension des propriétés optiques. En 2001, Quemard et al ont suggéré que la concentration en paires d'électrons libres (Doublet non liant) est le facteur dominant qui intervient dans le phénomène de la non-linéarité des propriétés optiques. En plus, il a récemment été démontré que la valeur mesurée de l'indice de réfraction dans de tel cristal augmente avec le constituant le plus polarisable. De même, qu'un changement de la concentration en paires d'électrons libres modifie le gap. Et on note aussi, en fait, qu'il est impossible de déterminer si un changement correspondant dans la les propriétés optiques non-linéaire est dû à des paires libres ou à l'amélioration de résonance. Nous proposons dans ce chapitre de mettre en évidence la relation entre la polarisation des liaisons et des paires libres (point de vue microscopique) et les propriétés optiques macroscopiques et cela en utilisant la topologie de la chimie quantique (QCT). Cette méthodologie est basée sur une étude combinée de champs gradient de la densité électronique, à savoir la théorie des atomes dans les molécules (QTAIM) et la fonction de localisation de l'électron (ELF). Globalement, l'objectif de cette méthodologie est de répondre à des questions générales sur la nature des liaisons chimiques ou la réactivité de composés chimiques. Pour cette raison, nous avons concentrés notre étude plus particulièrement sur la polarité des liaisons et à l'étude des paires libres (Doublet non liant). Pour ce faire, un ensemble de composés cristallins ont été étudiés, à savoir :  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiTe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  et le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ .

Parmi les composés étudiés, nous avons sélectionnés trois composés pour effectuer des analyses topologiques de la densité électronique, à savoir : le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , le  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  et le  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ . En effet, ces matériaux sont soupçonnés d'avoir un comportement polarisable très intéressant, à savoir un comportement non linéaire dans leurs propriétés optiques. En effet, dans ce genre de composés la distorsion structurelle pourrait jouer un rôle crucial dans leurs propriétés physicochimiques. En général, les matériaux étudiés appartiennent à la famille des composés  $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4^{\text{VI}}$  structurée de différentes superstructures ordonnées sur la base de la structure Zinc-blende à trois différents cations et 8 sites cationiques. Ces semi-conducteurs quaternaires sont propices pour des applications photovoltaïques. Malheureusement, il y a un manque cruellement des données sur l'étude de la susceptibilité non linéaire expérimentales des phases chalcopyrites défactives, cela est dû principalement en raison de la difficulté de croître et de synthétiser des monocristaux de grandes tailles. Dans cette perspective, nous espérons que les calculs du premier principe (ab-initio), peuvent nous aider à identifier les critères qui font de ces composés de bons candidats pour les applications dans les domaines du laser.

## 3.1 Calculs et optimisation

### 3.1.1 Détails de nos calculs

Afin d'assurer la précision de nos calculs (propriétés électroniques et optiques), nous avons suivi la méthodologie du premier principe basées essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), schématisée dans l'approche des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW. Nous avons utilisé la capacité du code ELK à faire une optimisation complète (c.-à-d. ionique plus géométrique) de la structure de la chalcopyrite défective. Un degré satisfaisant de convergence a été réalisé en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW  $R_{MT} \times K_{max}$  égal à 8 (où  $R_{MT}$  est de rayon minimum muffin tin des sphères et  $K_{max}$  donnant l'amplitude du vecteur  $k$  dans l'expansion de l'onde plane). Pour garder le même degré de convergence pour toutes les constantes de réseau étudiées, nous avons maintenu constantes les valeurs des rayons de sphères de  $K_{max}$  sur toute la maille du réseau considérés. Cependant, l'expansion de Fourier de la densité de charge a été tronquée à une valeur de  $G_{max} = 12$ . En règle générale, les tâches de l'optimisation structurale et géométrique ont été calculées en utilisant l'approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol) [1]. De même à fin de se rapprocher des valeurs expérimentales, une correction par le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) [2] a été utilisé pour l'étude les propriétés électro-optique. Le formalisme d'Engel-Vosko-GGA (EV-GGA) [3] a également été appliqué pour le calcul de la structure des bandes et des propriétés optiques. Pour le calcul des mesures locales (c.-à-d. ELF, AIM et de la polarisation dipolaire), nous avons utilisé le logiciel de simulation ab initio du Vienne (VASP) [4]. Nous avons utilisé l'onde augmentée (PAW) pour toute description électronique de l'interaction du noyau-électrons [4]. La minimisation d'énergie totale a été obtenue en calculant les forces de Hellmann-Feynman et le tenseur des contraintes. L'optimisation des paramètres de maille et la relaxation des positions atomiques ont été faites par la méthode du gradient conjugué. La relaxation atomique a été arrêtée lorsque les forces agissant sur les atomes étaient inférieures à  $0.01 \text{ eV} / \text{Å}$ . La coupure a été jugée adéquate pour la structure ainsi que pour la structure électronique. On n'a pas observé pas de changements significatifs dans les paramètres lorsque la coupure d'énergie passa de 550 à 600 eV. La grille  $10 \times 10 \times 8$  des points Monkhorst-Pack a été utilisée. La convergence de l'énergie totale de la cellule unitaire a était supérieure à  $1 \text{ meV} / \text{atome}$ . Toutes les analyses topologiques ont été réalisées avec le progiciel TOPCHEM [4] qui utilise des grilles très fines (AIM et ELF) de taille  $216 \times 216 \times 430$ .

### 3.1.2 Optimisation géométrique et structurale

L'optimisation de la géométrie est un processus en plusieurs étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [4] (les positions internes), est basée sur la procédure mini-lapw qui fait partie de la norme

des codes ELK. Dans le cadre d'une tâche mini, ELK détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 2mRyd/bohr, où la variation d'énergie est négligeable. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille : de volume  $V$  et de facteurs  $c/a$ , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de  $c/a$  sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté via un polynôme pour déterminer les meilleurs facteurs  $c/a$ . Nous calculer l'ensemble des énergies et volumes ( $E, V$ ) dans l'approche statiques en utilisant le code GIBBS2 [5]. Cette approche nécessite seulement l'ensemble des points ( $E, V$ ) et le module d'élasticité statique calculé pour évaluer les propriétés thermodynamiques à différentes températures. L'énergie  $E_{tot}$  est obtenue par l'équation d'état de Murnaghan [6] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'} \left[ \frac{1}{B'_0 - 1} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (3.1)$$

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

## 3.2 Propriétés globales :

### 3.2.1 Aspect structural des composés :

La famille des composés  $Cu_2ZnYX_4$  ( $Y=Si, Ge, Sn$ , et  $X=S, Se, Te$ ) cristallisent dans trois structures tétraogonales : la k esterite et la structure chalcopryrite défective(DC)qui dérive de la structure chalcopryrite et la structure stannite [7]. Les anions dans les deux premières structures suivent un arrangement de type cubique compact ou les cations occupent la moitié des sites tétraédriques. De ce fait, ces structures sont liées, mais avec différents espace de groupes, respectivement les deux premiers sont de groupe d'espace  $\bar{I}4$  et la stannite de groupe  $\bar{I}42m$ , selon l'ordre d'empilement des cations. En effet, pour le composés  $Cu_2ZnGeS_4$  dans la structure (DC), les couches des cations (CuGe), (CuZn), (CuGe) et (CuZn) s'alternent à  $Z=0, 1/4, 1/2$  et  $3/4$  respectivement, permettant aux atomes de cuivre d'occuper les positions  $2a(0, 0, 0)$  et  $2d(1/2, 0, 1/4)$  et aux atomes de zinc les positions  $2b(0, 1/2, 1/4)$  et aux atomes de Germanium les positions  $2c(1/2, 1/2, 0)$ . Alors que dans la structure k esterite les couches des cations sont comme suit : (CuZn), (CuGe), (CuZn) et (CuGe) permettant aux atomes de cuivre d'occuper les même positions que dans la structure(DC) et les atomes de zinc :  $2c(1/2,1/2,0)$  et aux atomes de Germanium :  $2b(0,1/2,1/4)$ ,et pour la structure stannite les couches (Cu<sub>2</sub>) et (ZnGe) s'alternent

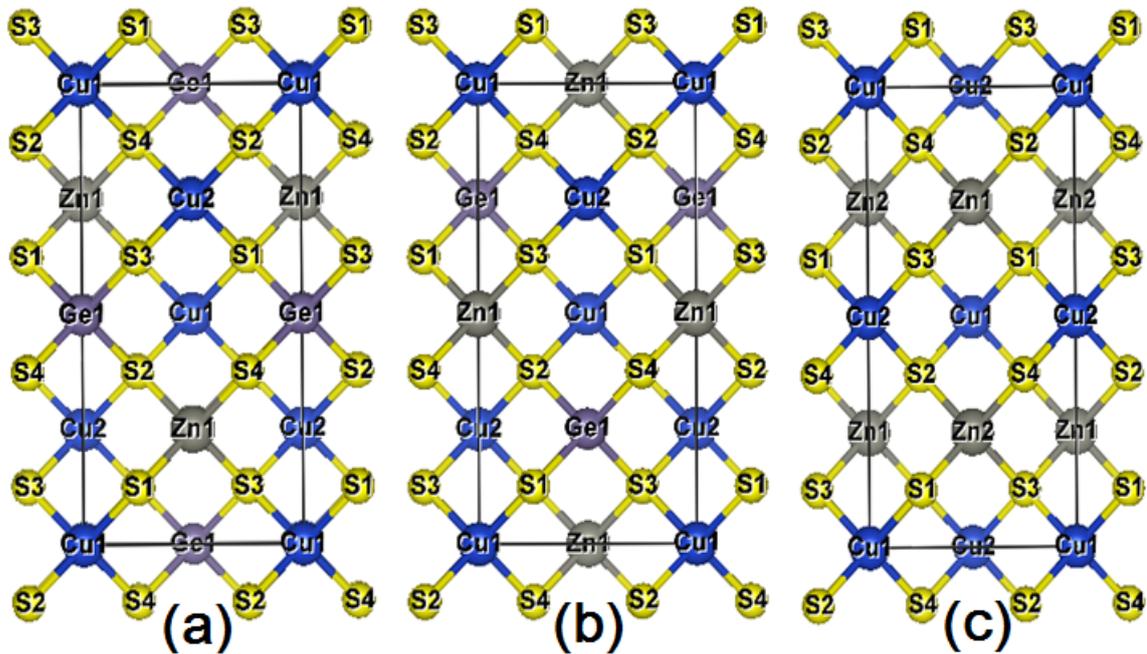


FIGURE 3.1 – Représentation structurale : -(a) chalcopyrite défective ( $sp \bar{I}4$ ) - (b) kësterite ( $sp \bar{I}4$ ) - (c) stannite ( $sp \bar{I}4 2m$ ).

mutuellement. Quant aux anions, ils s'empilent dans les sites  $8g(x,y,z)$ . Les structures [kësterite (KS), chalcopyrite (DC) et stannite] sont dérivées du zinc-blende, voir figure 3.2. Théoriquement, les structures kësterite (groupe spatial  $\bar{I}4$ , (Fig 3.1(b)) se sont révélées être les structures les plus stables pour les systèmes  $Cu_2Zn - V - VI_4$  en raison de la faible énergie de déformation et de l'énergie négative de Madelung. Les structures de stannite (ST) sont dérivées du zinc-blende [groupe spatial  $\bar{I}4 2m$ , Fig. 3.1(c)] sont légèrement moins stables que les structures KS. Selon les travaux de Pamplin [8], les systèmes  $Cu_2Zn - V - VI_4$  peuvent exister dans les structures chalcopyrite défectives (DC) [groupe spatial  $\bar{I}4$ , Fig 3.1(a)].

### 3.2.2 Propriétés structurales, électroniques et élastiques :

#### Structure de bande et densité d'états :

L'étude de la structure de bande pour les matériaux visés par cette étude présente une tâche très importante. Elle permet d'évaluer la répartition de la densité des états énergétique, leur mobilité, etc. Un certain nombre de calculs DFT existent déjà, soit pour les CZTS dans les différentes versions [9] soit pour la stannite [10]. Notre calcul par le potentiel correctif mBJ donne un gap d'environ 1.2 eV pour  $Cu_2ZnGeS_4$  dans sa phase kesterite et 1.01 eV pour le même composé dans la structure chalcopyrite défective. Cette valeur est en bon accord avec le gap expérimental, que celles des résultats obtenues par l'approximation EVGGA, comme il est mentionné dans le tableau 3.1 et comme le montre la

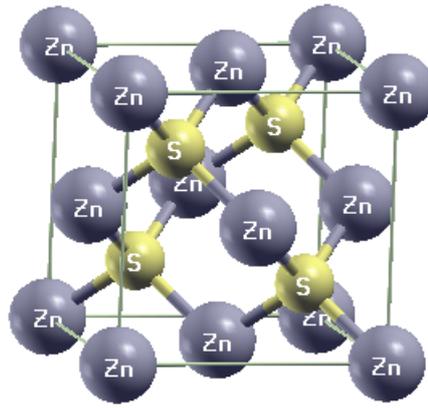


FIGURE 3.2 – Structure Zinc-blende

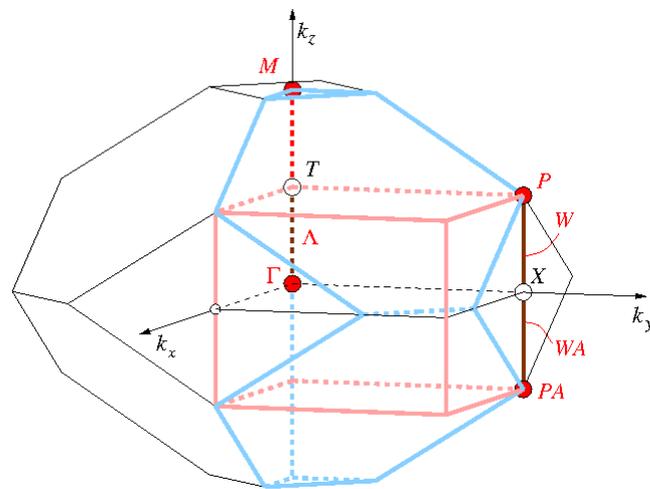


FIGURE 3.3 – Zone du Brillouin de la structure tétragonale; les chemins des points de hautes symétries est sont aussi représentés

figure3.4.

De même, la valeur du gap est améliorée pour la structure Kesterite par notre calcul via le mBJ (voir figure 3.5-b) comparée aux calculs obtenus par la EVGGA (voir figure 3.5-a) pour les mêmes composés. Ici, il faut mentionner que les valeurs expérimentales varient entre 2.07 et 2.13 eV [11]. Les valeurs des gaps énergétiques pour les différents composés  $Cu_2ZnYX_4$  sont résumées dans le tableau3.1.

La structure de bande est calculée dans l'espace réciproque des points  $\mathbf{k}$  selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Elle est présentée sur la figure3.4. En fait, le gap du composé  $Cu_2ZnYX_4$  n'a pas une valeur précise mais plutôt dépend de la méthode de synthèse qui peut être modulée grâce au taux de l'atome X et de l'atome Y dans le matériau étudié. Cela est clair en analysant la figure 3.4. Ici, les composés  $Cu_2ZnYX_4$  ( $Y = Si, Ge, Sn - X = S, Se, Te$ ) possèdent plutôt des gaps directs situés aux centres de la ZB au point  $\Gamma$ . Cependant, il bien clair que le gap se réduit si on remplace l'atome S par l'atome Se. Cela est due au fait, que l'atome Se a un rayon plus grand de (1.15 Å) que celui du S de (1 Å) [12]. Plus on va vers le bas sur une même colonne dans le tableau périodique,

on rencontre une augmentation de la longueur de liaison des composés entraînant une diminution du gap. En d'autres termes, le gap est lié fortement à la valeur d'électronégativité, qui est pour l'atome S de 2.58 et 2.55 pour le Se. Ainsi, lorsque S est remplacé par Se, cela conduit à une augmentation de la longueur de la liaison, Une telle augmentation de la longueur de la liaison entraîne une diminution du gap ce qui signifie encore que la liaison entre l'atome Y et l'atome X est plus covalente. Alors, on peut dire que la bande de conduction des composés  $Cu_2ZnGeSe_4$  est décalée vers le niveau de Fermi par rapport au composé  $Cu_2ZnGeS_4$ . Nous notons également que le gap connaît une augmentation importante (2.33 eV) pour le composés  $Cu_2ZnSiS_4$  dans leurs structures chalcopyrite défective, voir figure 3.4-a. et cela, par rapport aux composés de la même famille du  $Cu_2ZnGeS_4$  (figure 3.4-b (1.01 eV)). Pour la même raison où le rayon de l'atome Ge est (1.25 Å) alors que le rayon de l'atome Si est (1.11 Å). Pour les composés  $Cu_2ZnGeTe_4$  voir figure 3.4-c, le gap est de (0.33 eV) cela est due au fait que l'atome X (Te) et l'atome Y(Ge) ont une masse atomique plus grande alors que la longueur de la liaison est importante dans ce cas, ce qui force la diminution du gap. Ces résultats montre bien que la liaison entre l'atome X et Y mérite une attention particulière. Les résultats des gaps pour différents composés  $Cu_2ZnYX_4$  sont résumés dans le 3.1. Un coup d'œil à ce tableau 3.1 peut nous informer qu'en raison de la faible valeur du gap des composés  $Cu_2ZnYX_4$ –kés-terite; ces matériaux sont plutôt indispensables pour des applications dans des cellules solaires. De même, les composés  $Cu_2ZnYX_4$ –chalcopyrite défectueux ont une valeur de gap propice pour des applications d'optique non-linéaire dans l'infrarouge proche.

Pour déterminer la nature de la structure électronique, nous avons calculé la densité d'états partielle (PDOS). Or, puisque les schémas dans les densités partielles (PDOS) de nos composés de la structures chalcopyrite défectueuses sont presque toutes identiques; nous avons choisi de présenter sur la figure 3.7 seulement trois densités, à savoir les composés  $Cu_2ZnGeS_4$ ,  $Cu_2ZnSiS_4$  et  $Cu_2ZnSnS_4$  de la structure DC. La figure 3.7 montre clairement que la bande de conduction provient de l'interaction antiliante entre les orbitales X- $p$  et Y- $s/p$ . Cependant, (l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron) (HOMO) proviennent principalement des orbitales Y- $2p$  non liants et des orbitales moléculaires inoccupées les plus faibles (LUMO) (l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron) proviennent principalement des orbitales X  $3p$ . Ainsi, le gap d'énergie HOMO-LUMO peut être considéré comme une mesure de l'énergie du transfert de charge des orbitales X aux orbitales Y. Les orbitales analysés dans cette partie sont les plus impliqués dans les transitions permises parce qu'ils construisent la forme de la polarisation.

### 3.2.3 Propriétés élastiques :

Nous avons aussi effectué des analyses approfondies afin de garantir la stabilité des valeurs d'équilibre de nos composés (KS et DC) à pression nulle. Nous convertissons

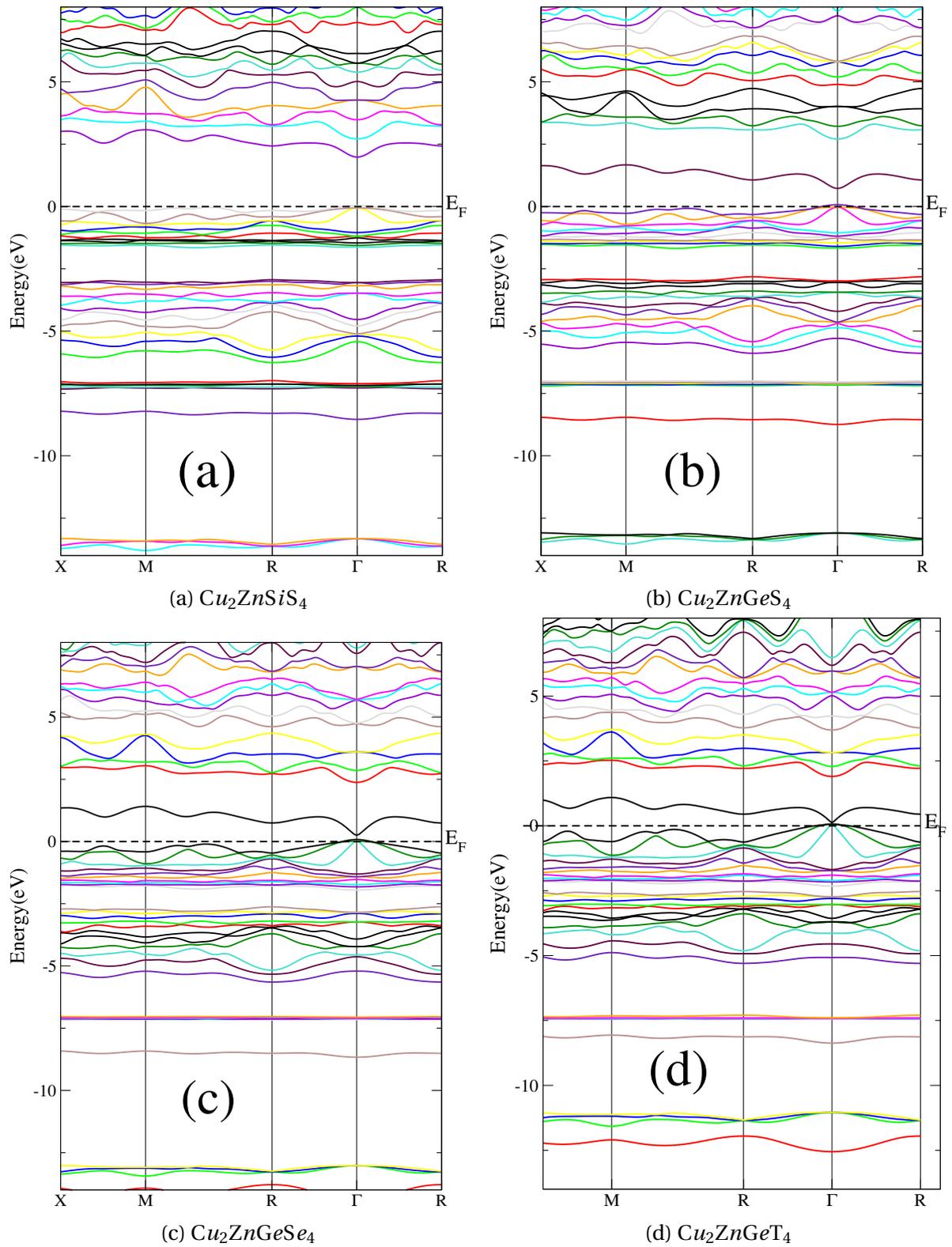


FIGURE 3.4 – Structure de bande de quelques composés  $\text{Cu}_2\text{ZnYX}_4$  calculée par la EVGGA, montrant le niveau de Fermi au niveau zéro eV.

	Eg(EVGGA)	Eg(mBJ)	expérimentales citées de la Réf. [11]
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub> (DC)	0.65	1.01	-
(KS)	-	1.20	-
Ref.[11](KS)	-	1.51	2.07, 2.13
Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> (DC)	0.18	0.52	-
(KS)	-	0.52	-
Ref[11] .(KS)	-	0.84	1.498, 1.66
Cu <sub>2</sub> ZnGeTe <sub>4</sub> (DC)	0.05	0.33	-
(KS)	-	0.12	-
Ref.[11](KS)	-	0.45	-
Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>4</sub> (DC)	1.93	2.33	-
(KS)	-	2.34	-
Ref.[11](KS)	-	2.55	2.97, 3.07, 3.25
Cu <sub>2</sub> ZnSiSe <sub>4</sub> (DC)	0.94	1.34	-
(KS)	-	1.38	-
Ref.[11](KS)	-	1.65	2.1-2.3
Cu <sub>2</sub> ZnSiTe <sub>4</sub> (DC)	1.36	1.48	-
(KS)	-	1.07	-
Ref.[11](KS)	-	1.10	1.47
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (DC)	0.41	0.63	-
(KS)	-	0.65	-
Ref.[11](KS)	-	0.91	1.46, 1.50, 1.51
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> (DC)	0.05	0.28	-
(KS)	-	0.28	-
Ref.[11](KS)	-	0.54	1.0-1.40-1.65
Cu <sub>2</sub> ZnSnTe <sub>4</sub> (DC)	0.13	0.31	-
(KS)	-	0.32	-
Ref.[11](KS)	-	0.47	-

TABLEAU 3.1 – Calcul des gaps énergétiques comparés aux données expérimentales et théoriques de la Réf.[11].

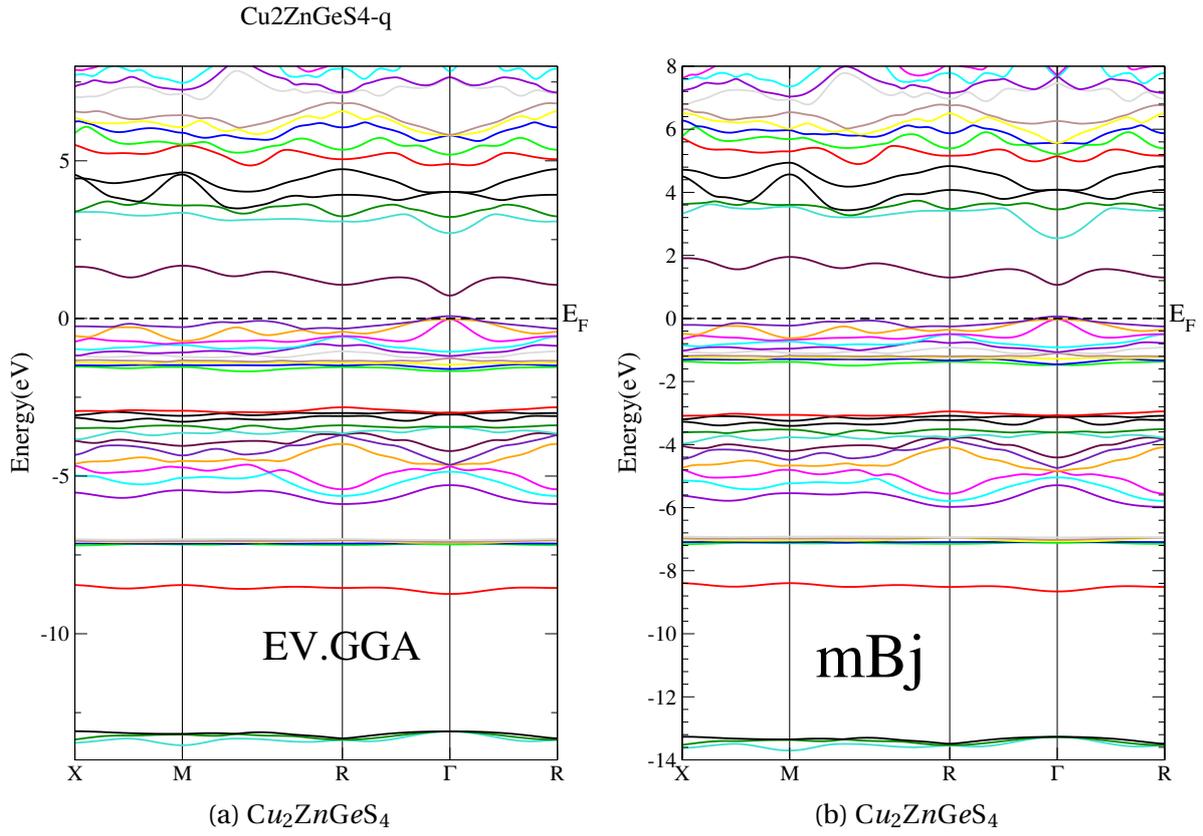


FIGURE 3.5 – Structure de bande du composé Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> calculée par les potentiels EV-GGA (a) et la mBj (b).

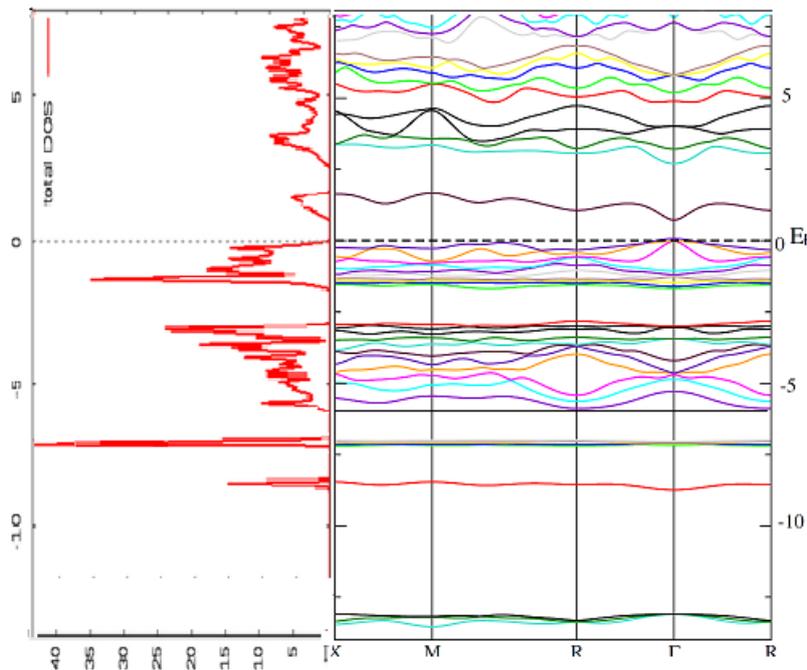


FIGURE 3.6 – Densité totale des composés Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> dans sa structure chalcopyrite défective associée a sa structure de bande

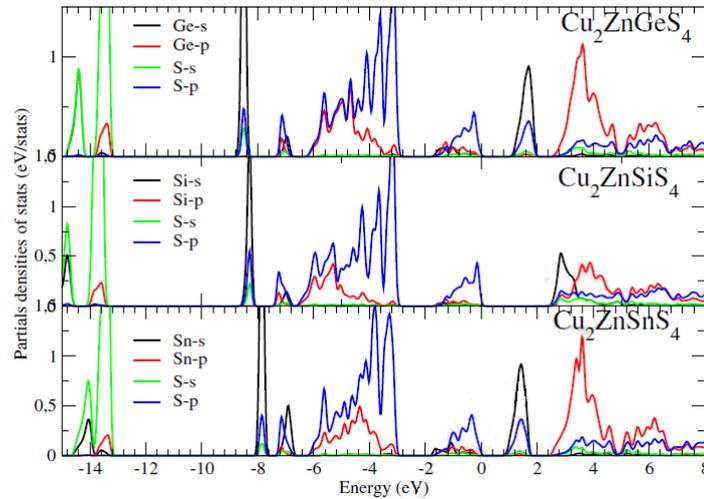


FIGURE 3.7 – Densités des états partielles des composés DC  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

L'énergie-volume ( $E, V$ ) calculé dans le cadre de l'approche statique (c.-à-d. à des températures finies) par des procédures numériques et analytiques en utilisant le programme GIBBS-2[5]. Dans ce code, les contributions thermiques sont incluses au moyen d'un modèle non empirique basé sur le modèle quasi harmonique de Debye. Cette approche nécessite seulement l'ensemble des points donnant les énergies et volumes ( $E, V$ ) et le module d'élasticité isostatique. Ce code permis ainsi d'évaluer le bulk ( $B_0$ ) (en anglais, bulk modulus) pour évaluer les propriétés thermodynamiques à différentes températures. A chaque volume, les paramètres internes sont optimisés pour donner l'énergie totale minimale suivant un algorithme de gradient conjugué [5].

Cette procédure fournit la dépendance de l'énergie totale sur le volume, qui sert d'une entrée pour la détermination de l'équation d'états (EOS). Les paramètres athermiques (statiques) de réseau calculés pour les 18 composés dans leurs structures respectives [13] sont présentés dans le tableau 3.2.

Fort heureusement, les structures KS de nos composés ont été largement étudiées d'un point de vue expérimental [14; 15] et théorique [13]. Cela va nous permettre de comparer nos résultats avec ces données. Aussi, pour prouver une autre fois l'exactitude de notre calcul, nous avons fourni dans le tableau 3.2 les paramètres optimisés de la structure KS. En ce qui concerne la comparaison avec les données expérimentales disponibles à température ambiante, il est à noter que la théorie donne des résultats plus proches par rapport aux valeurs des données citées dans les références. [13; 16].

Le calcul des spectres de phonons est sans doute le moyen le plus efficace pour la prédiction de la stabilité du solide. Cependant, le calcul peut être coûteux du fait du nombre d'atomes de nos structures, donc pour confirmer la stabilité de nos matériaux, nous avons utilisé les critères de stabilité de Born [17] qui garantissent que les branches acoustiques les plus basses au point  $\Gamma$  dans la dispersion de phonons ont toutes les pentes positives.

Ce critère peut être calculé en diagonalisant la matrice  $C_{ij}$ ; ( $C_{ij}$  étant la rigidité élastique non nulle). La rigidité élastique est présentée dans le tableau 3.2. Nous pouvons évaluer les critères de stabilité de Born :  $C_{11} > |C_{12}|$ ,  $(C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2$ ,  $C_{44} > 0$  et  $C_{66} > 0$  [17]. En tant que critère qualitatif du tableau 3.2, nous pouvons évaluer ces critères des composés chalcopyrite défectueux et kèsterite et confirmez leur stabilité mécanique.

Même si la composante de contrainte interne est particulièrement difficile à calculer, les constantes de cisaillement ( $C_{44}$  et  $C_{66}$ ) semblent être comparables à celles citées dans les valeurs théoriques disponibles dans les références [18; 19]. La petite différence est due semblablement à l'approximation utilisée : pseudo-potentiel (GGA) dans Refs[18; 19]. et FP-LAPW (PBEsol) dans ce travail. Pour vérifier la consistance interne de nos constantes élastiques, nous pouvons comparer le module d'élasticité isostatique rapporté sur le tableau 3.2 avec une combinaison équivalente calculé via les  $C_{ij}$ . Le module d'élasticité isostatique doit être compris entre l'approximation de Voigt,  $B_V$  (hypothèse de déformation uniforme), et l'approximation de Reuss,  $B_R$  (contrainte uniforme),  $B_R < B_0 < B_V$ .

Les limites Voigt (V) [20] et Reuss (R) [21] pour le module d'élasticité isostatique(B) et le module de cisaillement (G) sont [22] :

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} + 4C_{13}} \quad (3.2)$$

$$B_V = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} \quad (3.3)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (3.4)$$

où  $C^2 = (C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2$  et  $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} + 4C_{13}$ . Il est clair d'après le tableau 3.2 que les valeurs obtenues du module d'élasticité isostatique à partir de l'équation d'états (EOS) pour le type KS et DC sont respectivement proches de celles calculées à partir des constantes élastiques monocristallines ( $B_V, B_R$ ). Cela, améliore la précision des calculs actuels.

	a	c	B <sub>0</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>66</sub>	B <sub>R</sub>	B <sub>V</sub>
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub> (DC)	5.4374	10.785	70.184	101.18	55.86	54.02	101.51	44.70	47.95	70.182	70.186
(KS) ce travail	5.359	10.646	78.365	119.88	70.18	50.65	123.64	51.68	56.36	78.247	78.483
Ref.[13; 16]	5.341	10.5111	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> (DC)	5.6673	11.286	63.709	103.53	34.10	53.89	82.58	33.15	35.97	63.708	63.711
(KS) ce travail	5.666	11.277	71.498	88.48	55.14	67.94	87.45	38.39	38.17	71.168	71.827
Ref.[13; 16]	5.606	11.0438	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnGeTe <sub>4</sub> (DC)	6.0878	12.123	45.619	61.01	31.31	48.84	53.82	27.03	29.69	43.36	48.202
(KS) ce travail	6.08709	12.123	19.006	30.13	16.11	11.79	31.53	13.46	24.70	18.99	19.02
Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>4</sub> (DC)	5.3083	10.445	92.292	130.58	83.40	68.04	131.55	47.42	52.18	92.18	92.405
(KS) ce travail	5.309	10.451	93.259	149.20	45.47	83.65	115.62	49.59	33.32	93.234	93.286
Ref.[13; 16]	5.309	10.384	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnSiSe <sub>4</sub> (DC)	5.6234	11.089	77.850	108.04	62.31	64.08	103.67	39.21	38.90	77.844	77.586
(KS) ce travail	5.61835	11.0897	79.469	127.34	43.46	66.98	105.74	41.11	33.83	79.465	79.473
Ref.[13; 16]	5.607	10.956	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnSiTe <sub>4</sub> (DC)	6.0358	11.969	50.805	87.58	24.16	40.99	69.83	31.80	37.61	50.804	50.806
(KS) ce travail	6.04495	11.99181	50.811	91.67	29.43	34.59	77.34	30.38	38.35	50.743	50.879
(KS) à 293 K Ref.[15]	5.9612	11.7887	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (DC)	5.4679	10.936	80.241	115.16	71.79	58.98	113.53	43.81	45.99	80.111	80.370
(KS) ce travail	5.468	10.933	72.802	116.67	30.84	67.98	90.36	40.94	40.58	72.357	73.033
Ref.[13; 16]	5.427	10.8757	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(KS) VASP Ref [18]	5.477	10.941	67.8	91.8	55.7	55.8	92.0	41.8	41.2	-	-
(KS) CASTEP Ref.[19]	5.393	10.797	78.439	105.582	67.343	67.528	103.244	49.779	50.101	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> (DC)	5.7636	11.549	67.667	110.80	44.82	50.91	94.79	32.94	36.00	67.589	67.743
(KS) ce travail	5.7641	11.525	66.757	111.38	45.79	47.50	97.42	31.63	37.53	66.654	66.859
Ref.[13; 16]	5.693	11.329	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(KS) VASP Ref[23]	5.770	11.533	55.7	75.9	46.6	45.4	74.8	33.5	33.7	-	-
(KS) CASTEP Ref [19]	5.642	11.303	65.706	90.721	57.352	57.174	90.274	42.71	41.729	-	-
Cu <sub>2</sub> ZnSnTe <sub>4</sub> (DC)	6.1593	12.306	46.553	56.36	30.78	48.22	46.77	26.01	36.49	47.116	45.991
(KS) ce travail	6.1834	12.363	41.552	75.47	24.56	29.59	57.31	25.35	33.07	41.353	41.751

TABLEAU 3.2 – Paramètres du réseau ( $a$  et  $c$  en Å), module de compressibilité ( $B_0$  en GPa) et constantes élastiques ( $C_{ij}$  en GPa) des composés étudiés dans les structures DC et KS. on peut aussi y voir, le module de compressibilité dans la l'approche de Voigt ( $B_V$ ) et de Reuss ( $B_R$ ) tous donnés en unité de GPa.

### 3.3 Propriétés locales :

#### 3.3.1 Étude de la polarisabilité microscopique :

Afin de mieux comprendre les propriétés optiques de nos composés, il est primordial de faire une analyse de la polarisabilité. Celle-ci est en général corrélée avec l'interaction entre les électrons et le noyau. Le nombre d'électrons dans une molécule affecte fortement la charge nucléaire qui peut contrôler la distribution de charge globale. Les atomes ayant moins d'électrons auront des nuages d'électrons plus petits et plus denses, car il y a une forte interaction entre les quelques électrons dans les orbitales des atomes et le noyau chargé positivement. Il y a aussi moins de protection dans les atomes qui ont moins d'électrons, ces derniers contribuant à l'interaction plus forte des électrons externes et du noyau. Dans ces petits atomes, les électrons sont maintenus fermement en place, alors ils ne sont généralement pas faciles à polariser par des champs électriques externes. En revanche, de grands atomes avec beaucoup d'électrons, tels que des ions négatifs avec des électrons en excès, sont facilement polarisés. Ces atomes ont typiquement des nuages d'électrons diffusés de grands rayons atomiques qui limitent l'interaction entre leurs électrons externes et le noyau.

#### 3.3.2 Propriétés d'optique non linéaire pour les structures chalcopyrite défectives(DC) :

Étant donné que notre étude principale est de prédire et d'étudier la possibilité de trouver des composés souhaitables pour l'utilisation à des applications à base d'optique non linéaire, il est primordial d'étudier l'anisotropie de la fonction diélectrique et la biréfringence reliée à la condition d'accord de phase dans nos matériaux. Les valeurs de l'anisotropie uniaxiale  $\delta\epsilon = (\epsilon_0^\perp - \epsilon_0^\parallel) / \epsilon_0^{tot}$  [24] calculées pour nos composés sont données dans le tableau (3.3).  $\epsilon_0^\perp$  et  $\epsilon_0^\parallel$  étant respectivement les valeurs statiques de la fonction diélectrique perpendiculaire et parallèle à l'axe des  $c$ .

Les figures 3.8 reportent l'évolution de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  dans la gamme d'énergie [0-12] eV. Comme on peut le constater, les spectres optiques  $\epsilon_2(\omega)$  des neuf composés, montrent une considérable anisotropie<sup>1</sup> entre les composantes extraordinaire ( $\perp$  notées aussi  $xx$ ) et ordinaire ( $\parallel$  notées aussi  $zz$ ). Notre analyse des  $\epsilon_2(\omega)$  montre que leurs seuils d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisent aux énergies près du gap énergétique. Ces points représentent le fractionnement  $\Gamma_v - \Gamma_c$  qui donne le seuil des transitions directes entre le plus haut de la bande de valence vers l'état le plus faible de la bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. L'origine de ces sommets est attribuée à des transitions inter bandes formées

1. L'anisotropie électrique du milieu rend les cristaux transparents (uniaxes et biaxes) optiquement anisotropes. Cette anisotropie est mise à profit pour caractériser leurs propriétés cristallines et optiques.

TABLEAU 3.3 – Valeurs des constantes statiques de la fonction diélectrique ( $\epsilon$ ), de l'anisotropie ( $\delta\epsilon$ ), des indices de réfraction ( $n_0$ ) et de la biréfringence ( $\Delta n(0)$ ).

L'indice de réfraction statique est calculé par la relation  $n(0) = \sqrt{(1/2) \times \{(\epsilon_1^2(0) + \epsilon_2^2(0))^{1/2} + \epsilon_1(0)\}}$ , et  $\Delta n(0) = (n_0^\perp - n_0^\parallel)$

	$\epsilon_0^\perp$	$\epsilon_0^\parallel$	$\delta\epsilon$	$n_0^\perp$	$n_0^\parallel$	$\Delta n(0)$
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub> (DC)	7.43	7.26	0.015	2.73	2.69	0.033
Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> (DC)	10.04	9.98	0.002	3.17	3.16	0.021
Cu <sub>2</sub> ZnGeTe <sub>4</sub> (DC)	13.93	13.801	0.004	3.73	3.72	0.014
Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>4</sub> (DC)	5.99	5.88	0.010	2.45	2.42	0.021
Cu <sub>2</sub> ZnSiSe <sub>4</sub> (DC)	7.30	7.23	0.05	2.70	2.69	0.013
Cu <sub>2</sub> ZnSiTe <sub>4</sub> (DC)	9.49	9.41	0.004	3.08	3.07	0.012
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (DC)	8.19	7.90	0.018	2.86	2.81	0.051
Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> (DC)	11.46	10.97	0.022	3.38	3.31	0.073
Cu <sub>2</sub> ZnSnTe <sub>4</sub> (DC)	13.47	12.79	0.026	3.67	3.58	0.094

par le transfert des électrons entre les états  $p$  occupés ou liants des anion X vers les états inoccupés ou anti-liants  $s$  des cations Y. Au-delà de ces points, nous pouvons remarquer une augmentation rapide des points critiques formant la courbe. Cela est dû au fait que le nombre de points critiques contribuant à  $\epsilon_2(\omega)$  augmente brusquement. Notez que nous avons négligé les contributions des phonos dans la fonction diélectrique. En peut aussi remarquer que plus le rapport d'électronégativité est important plus la biréfringence ( $\Delta n(0)$ ) l'est. Les composés à base d'étain (Sn) semble avoir une grande anisotropie et  $\Delta n(0)$  par rapport aux autres. Le phénomène du second harmonique devrait être plus intense pour ces structures.

Pour confirmer l'aspect non linéaire des propriétés optiques dans la phase chalcopryrite défective de nos composés, une étude systématique des propriétés de génération de second harmonique est indispensable pour ces composés. La susceptibilité d'optique non linéaire du second ordre joue un rôle important dans les phénomènes d'optiques non linéaires. Nous présenterons ici les résultats des différentes contributions de la susceptibilité d'optique non linéaire, notée  $\chi_{ijk}^{(2)}$ . La génération du second harmonique (GSH ou SHG) consiste à produire une onde de pulsation  $2\omega$  à partir d'une onde incidente de pulsation  $\omega$ . Généralement, le phénomène de GSH est un effet non linéaire non résonnant. Il implique uniquement la distorsion du nuage électronique et par conséquent présente des temps de réponses très courts ( $\sim 10^{-15}$ s) [24].

Les coefficients de  $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega; \omega)$  des composés  $Cu_2ZnYX_4$  de la structure chalcopryrite défective appartiennent à la classe de symétrie  $S_4$ . Les coefficients non nuls issus de la symétrie sont alors  $\chi_{113}^{(2)}$ ,  $\chi_{213}^{(2)}$ ,  $\chi_{232}^{(2)}$ ,  $\chi_{312}^{(2)}$ ,  $\chi_{311}^{(2)}$  et  $\chi_{322}^{(2)}$  [24]. (avec la convention de contraction suivante :  $i \rightarrow 1$ ,  $j \rightarrow 2$  et  $k \rightarrow 3$ ,  $i$ ,  $j$ , et  $k$  représentent les indices cartésiens). Nous donnons sur la figure 3.9, l'évolution des spectres de la valeur absolue des composantes dominantes de la susceptibilité du second ordre  $\chi_{ijk}^{(2)}$  en fonction de l'énergie. Quelques informations peuvent être obtenues en examinant ces tracés : on observe que le SHG pré-

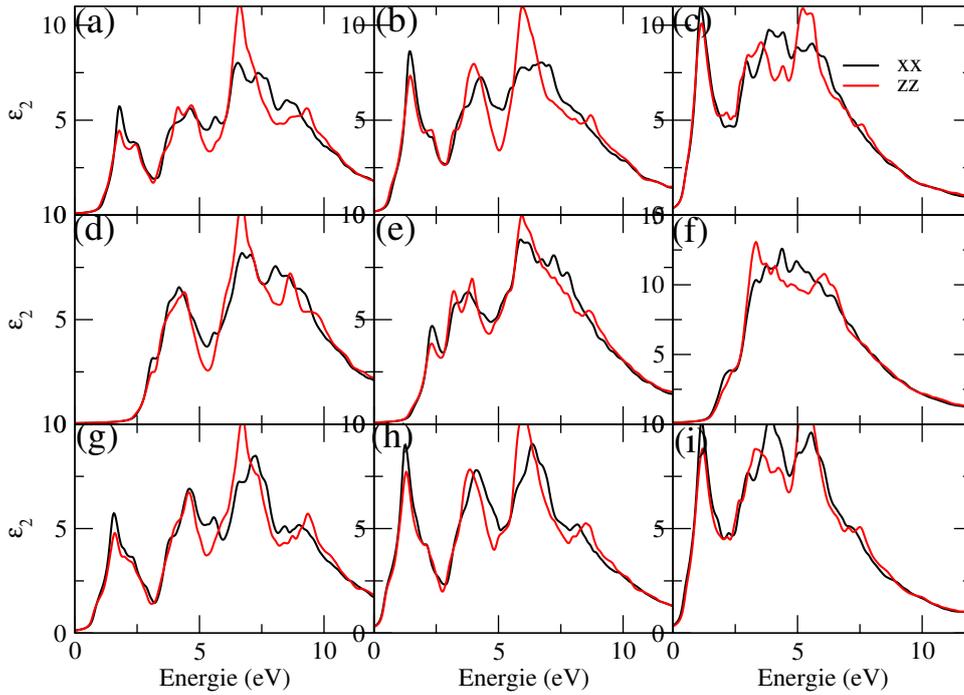
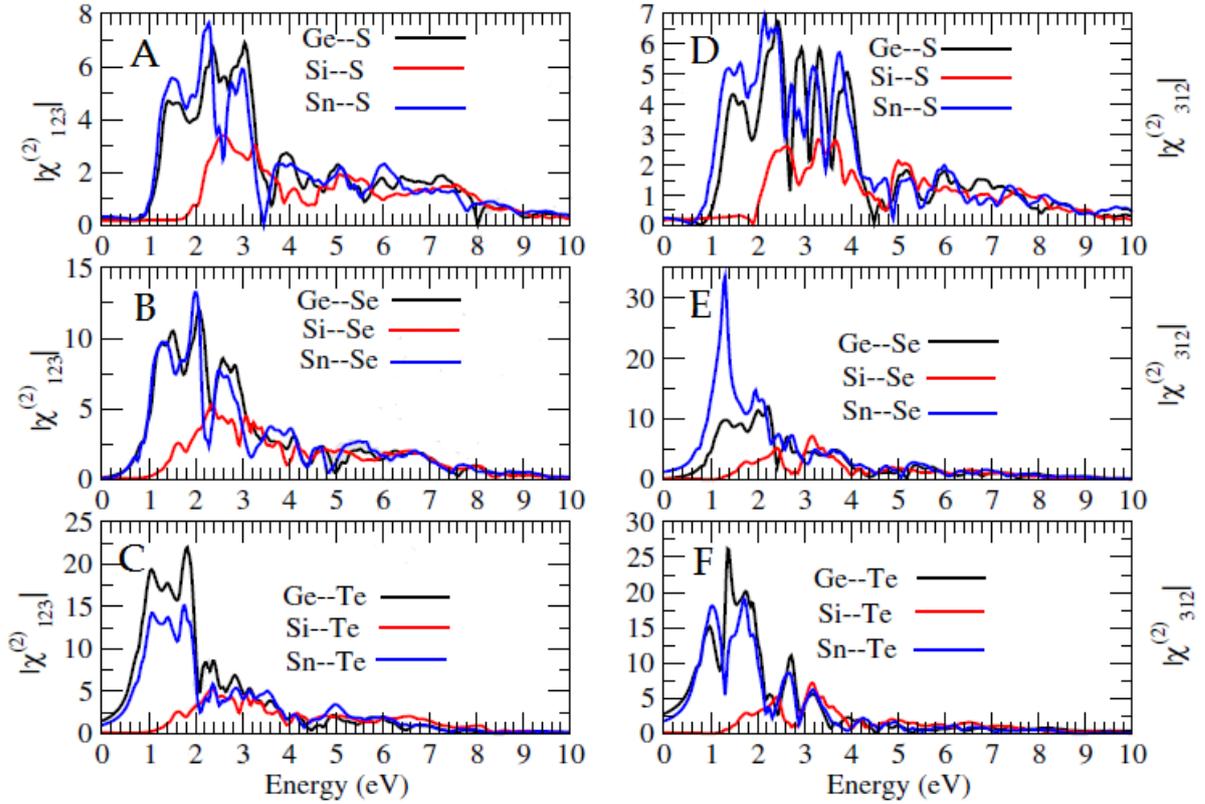


FIGURE 3.8 – Parties imaginaires de la fonction diélectrique des composés DC.

sente des pics en valeurs d'énergie de 1 à 4 eV. En général, les formules d'intervention du deuxième ordre incluent de nombreuses modalités, et sa division en plusieurs groupes appelés intra ou interbandes est assez classique et dépend quelque peu de la formulation du problème [25]. Dans la réponse de la fonction diélectrique du premier ordre  $\epsilon_2(\omega)$  (réponse linéaire), seuls les termes interbandes apparaissent, donnant ainsi le carré des éléments de la matrice des moments, qui garantie, par exemple, que  $\epsilon_2(\omega)$  est positif. La réponse impliquant l'harmonique du second ordre donne naissance à la résonance  $2\omega$ , en plus de la résonance habituelle  $\omega$ . Si on regarde nos graphes de  $|\chi^{(2)}|$  sur la figure 3.9, on constate que les composés avec les atomes Se (sélénium) et Sn (l'étain) voir (Figure 3.9-E) (graph en trait bleu) donnent la valeur la plus importante de la susceptibilité non linéaire. Ce résultat est en accord avec les résultats indiqués dans le tableau 3.1 ou le gap du composé  $Cu_2ZnSnSe_4$  DC a la valeur la plus basse de tous les composés chalcopyrite défectives (DC) (ici  $E_g(mBJ) = 0.28 eV$ ). Le deuxième composé  $Cu_2ZnGeTe_4$  DC, montre de même, des propriétés optiques non linéaires importantes. Ce qui montre que lorsque l'atome X est inter-changé par celui du Te (Tellure) et l'atome Y par celui du Ge (Germanium), l'effet du second harmonique y est affecté [25]. On peut voir cela sur la figure 3.9-F (graph en trait noir) avec  $E_g(mBJ) = 0.33 eV$ . Les composés qui montrent des valeurs importantes de la susceptibilité sont les composés avec un anion Te ou Se.

Nous avons aussi utilisé la méthode de Hartree-Fock perturbée couplée pour le calcul des propriétés optiques non linéaires des systèmes périodiques. Cette fois-ci, nous avons calculé le tenseur de la polarisabilité de rang 2  $\alpha(\chi^{(1)} = 4\pi\alpha/V)$ , le tenseur  $\beta(\chi^{(2)} = 2\pi\beta/V)$  de la 1<sup>ère</sup> hyperpolarisation de rang 3 et le tenseur  $\gamma(\chi^{(3)} = 2\pi\gamma/(3V))$  de la 2<sup>ème</sup> hyperpolarisabilité de rang 4. Bien que, la méthode de Hartree-Fock perturbée couplée donne


 FIGURE 3.9 – Valeur absolue de la fonction  $\chi^{(2)}$  des composés DC  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 

	$\chi_{xx}^{(1)}$	$\chi_{zz}^{(1)}$	$\chi_{xxz}^{(2)}$	$\chi_{xyz}^{(2)}$	$\chi_{yyz}^{(2)}$	$\chi_{xxxx}^{(3)}$	$\chi_{xxxxy}$	$\chi_{xxxyy}$	$\chi_{xxzzz}$	$\chi_{xyyyy}$	$\chi_{yyyyy}$	$\chi_{yyzzz}$	$\chi_{zzzzz}$
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	2.75	2.81	1.98	-4.06	-1.98	2.73	-0.01	1.35	1.32	0.02	2.73	1.32	3.08
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	2.53	2.57	1.62	-3.45	-1.62	2.02	-0.02	1.02	1.05	0.02	2.02	1.05	2.20
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	2.60	2.63	1.71	-4.14	-1.71	2.91	-0.02	1.62	1.38	0.02	2.91	1.38	3.02

 TABLEAU 3.4 – Calcul des susceptibilités du première  $\chi^{(1)}$ , deuxième  $\chi^{(2)}$  et troisième  $\chi^{(3)}$  ordre des composés  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  dans leurs structures DC. Ici  $\chi^{(1)} = 4\pi\alpha/V$ ,  $\chi^{(2)} = 2\pi\beta/V$  et  $\chi^{(3)} = 2\pi\gamma/(3V)$ .  $V$  est le volume de la maille; toutes les susceptibilités sont en a.u.

des résultats satisfaisants, elle nécessite la définition d'une super cellule, tout en gardant la périodicité le long de la direction du champ appliqué. Notons que la prédiction de l'ensemble des susceptibilités nonlinéaires du troisième ordre des 9 composés DC par la méthode du premier-principes serait une tâche plutôt lourde et qui sort du cadre de ce travail. Au lieu de cela, nous avons choisi de calculer ces grandeurs que pour le  $Cu_2ZnGeS_4$ , le  $Cu_2ZnSiS_4$  et le  $Cu_2ZnSnS_4$  (voir tableau 3.4). Ce choix est suffisamment informatif pour notre étude (voir Ref. [25]). La remarque principale qui peut être déduite des résultats du tableau 3.4 souligne que les valeurs élevées de  $\chi^{(3)}$  sont liées à la liaison du composé étudié, et que la polarisation de la composante  $zzz$  est beaucoup plus favorable. Ceci est attribué à une forte polarisation électronique non-locale, c'est-à-dire, le champ électrique appliqué en un point donné induit un moment dipolaire non seulement au point lui-même mais au voisinage de ce point.

### 3.3.3 Résultats issues de l'analyse AIM

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

Une autre façon de regarder les liaisons cristallines consiste à partitionner les composés étudiés en un ensemble de régions non- chevauchées et spatialement remplies (dites bassins). Comme l'intégration est effectuée numériquement, en raison des erreurs d'intégration sur plus d'un millier d'électrons; il convient d'indiquer que la charge résiduelle sur la cellule unitaire, est égale à  $-8.59 \times 10^{-2}$  électron, et l'erreur absolue dans le volume de cellule est de  $0.002 \text{ \AA}^3$ . Les bassins atomiques des composés étudiés contiennent une charge nette substantielle semblable à l'état d'oxydation nominal à partir de laquelle nous pouvons facilement prévoir le caractère de la liaison chimique.

Les volumes atomiques locaux issus de l'analyse AIM et leurs charges correspondantes des composés  $Cu_2ZnGeS_4$ ,  $Cu_2ZnSiS_4$  et  $Cu_2ZnSnS_4$  dans leur structure DC, sont indiqués dans le tableau 3.5. Comme prévu, ceux avec l'anion  $X=S$  montre une charge négative importante (proche de 1.30 électrons) alors que les charges des cations  $Y=$  (Ge, Si et

	$Cu_2ZnSiS_4$			$Cu_2ZnGeS_4$			$Cu_2ZnSnS_4$		
	Vol.	q.	$ M_1 $	Vol.	q.	$ M_1 $	Vol.	q.	$ M_1 $
S	167	-1.31	61	184	-1.30	62	183	-1.31	62
Y	10	3.59	4.2	11	3.55	4.4	10	3.87	1.2
Zn	100	0.95	78	98	0.89	76	100	0.92	75
Cu	100	0.51	73	106	0.51	80	104	0.48	80

TABLEAU 3.5 – Volumes AIM ( $bohr^3$ ), charges q (électrons) et  $|M_1|$  (electrons.bohr) de Composés  $Cu_2ZnYS_4$  (Y = Si, Ge, Sn).

Sn) semblent être supérieures à celles de Y= (Cu et du Zn). Fait intéressant, cette affirmation correspond au cas où la figure 3.9 montre une grande contribution de  $|\chi^{(2)}|$ . De plus, il convient de noter que  $q(S)$  reste plutôt inchangée quel que soit le composé considéré.

La charge atomique de Y augmente légèrement de 3.59e (pour le Si) à 3.87e (pour le Sn) (voir tableau 3.5) en accord raisonnable avec les différences valeur d'électronégativité de ces atomes. En revanche, les charges des ions Zn (0.95 e), Cu (0.5e) et S (- 1.30e) restent pratiquement inchangées dans tous les composés. Cette tendance est confirmée par la polarisation dipolaire ( $|\mu_1|$ ) qui est grande et relativement inchangée pour le Cu et le Zn. Dans le cas de Y,  $|\mu_1|$  est petit et ainsi, cela indique clairement une très faible polarisation atomique, ce qui signifie que l'atome topologique n'est pas perturbé par son environnement chimique. Cela peut également être compris comme un transfert de charge presque négligeable de Y vers l'atome de soufre<sup>2</sup>.

### 3.3.4 Moments dipolaires locales

Le moment dipolaire de n'importe quel système fini à N électrons dans son état fondamental est une quantité bien définie. Si l'on considère maintenant un solide macroscopique, la quantité correspondante est la polarisation macroscopique, qui est un concept essentiel dans toutes les descriptions phénoménologiques des diélectriques : cette quantité est idéalement définie comme le dipôle d'un échantillon macroscopique, divisé par son volume. Le problème est que, quand on utilise l'équation  $\langle \vec{R} \rangle = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ . La connaissance de la distribution électronique interne du cristal est insuffisante pour pouvoir déterminer le dipôle de façon précise. Pour cette raison, il faut déterminer la variation de la polarisation macroscopique dans le cristal. La distribution électronique des orbitales de valence est continue, et souvent très délocalisée (particulièrement dans les diélectriques covalents). Le premier moment électrostatique atomique est dit polarisation dipolaire atomique, voir chapitre 2 et ref.[25].

À titre d'illustration, les tableaux 3.6, 3.8, et 3.10 listent les contributions du groupe aux moments dipolaires des trois composé choisis  $Cu_2ZnGeS_4$ ,  $Cu_2ZnSiS_4$  et  $Cu_2ZnSnS_4$  avec leur somme vectorielle. Le lecteur peut voir à quel point les contributions du groupe

2. Cette idée sera traitée en détail dans ce qui suit

	X	Y	Z	q	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	$\mu(\Omega)$
Cu	0.000000	0.000000	0.000000	-10.46690	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Cu	1.137465	5.137465	10.190979	-10.46690	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Cu	5.137465	0.000000	15.286468	-10.46619	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Cu	0.000000	5.137465	5.095489	-10.46619	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Zn	0.000000	5.137465	15.286468	-11.09724	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Zn	5.137465	0.000000	5.095489	-11.09724	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Ge	5.137465	5.137465	0.000000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Ge	0.000000	0.000000	10.190979	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
S	2.566595	7.621624	2.503618	-7.49642	-1.47299	1.23207	1.22304	2.27674
S	7.704060	2.484159	12.694597	-7.49642	-1.47299	1.23207	1.22304	2.27674
S	7.708334	2.653305	2.503618	-7.48841	1.45239	-1.21216	1.21642	2.24910
S	2.570870	7.790770	12.694597	-7.48841	1.45239	-1.21216	1.21642	2.24910
S	2.653305	2.566595	17.878340	-7.49643	-1.23208	-1.47300	-1.22305	2.27676
S	7.790770	7.704060	7.687361	-7.49643	-1.23208	-1.47300	-1.22305	2.27676
S	7.621624	7.708334	17.878340	-7.48841	1.21216	1.45239	-1.21642	2.24910
S	2.484159	2.570870	7.687361	-7.48841	1.21216	1.45239	-1.21642	2.24910
TOTAL				-124.00000	-0.08104	-0.00141	-0.00002	0.08105

TABLEAU 3.6 – Positions atomiques des charges et des moments dipolaires suivant les axes X, Y et Z du composé  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ , ici  $|\mu(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$

se rapprochent du dipôle moléculaire. Les tableaux 3.7, 3.9, et 3.11 présentent également les contributions correspondantes pour le bassin. L'ampleur de la contribution totale au transfert de charge  $Q_{XX}$ ,  $Q_{YY}$  et  $Q_{ZZ}$  des anions est supérieur à celui de la contribution de la polarisation électrostatique totale opposée des cations (le moment quadripolaire  $Q_{ij}$  est une mesure de la déformation ou de la déviation de la densité électronique atomique de la symétrie sphérique). Les polarisabilités  $Q_{XY}$ ,  $Q_{XZ}$  et  $Q_{YZ}$  (ou moments dipolaires électrostatiques) sont également dominées par le transfert de charge; alors que celle des cations (hormis celle de l'atome du cuivre) est beaucoup plus petite. Ceci est due entièrement à la polarisation atomique et la contribution de transfert de charge qui tendance à disparaître par symétrie cristalline. Notez que le décalage de la charge électronique est opposé au champ électrique alors que le décalage des surfaces interatomiques est dans la direction opposée. Cette asymétrie montre bien que là où le nuage électronique est sphérique le long des cations Zn et Y, il est complètement déformé autours des anions X et le cation Cu. Les polyèdres  $\text{CuX}_4$  devraient dans ce cas y imposés une certaine distorsion sur les densités de charges des unités formées par les polyèdre  $\text{YX}_4$ .

	Q <sub>XX</sub>	Q <sub>YY</sub>	Q <sub>ZZ</sub>	Q <sub>XY</sub>	Q <sub>XZ</sub>	Q <sub>YZ</sub>	Q(Ω)
Cu	0.15040	0.15040	-0.30079	0.00000	0.00000	-0.00000	-18.11373
Cu	0.15040	0.15040	-0.30079	0.00000	-0.00000	-0.00000	-18.11373
Cu	-0.09195	-0.09195	0.18390	0.00000	0.00000	0.00000	-18.08678
Cu	-0.09195	-0.09195	0.18390	0.00000	0.00000	0.00000	-18.08678
Zn	0.00107	0.00107	-0.00213	0.00000	0.00000	0.00000	-17.08948
Zn	0.00107	0.00107	-0.00213	0.00000	-0.00000	0.00000	-17.08948
Ge	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Ge	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
S	-0.35282	0.17737	0.17544	5.30667	5.11094	-5.04844	-36.29181
S	-0.35282	0.17737	0.17544	5.30667	5.11094	-5.04844	-36.29181
S	-0.30172	0.21793	0.08380	5.16103	-5.05988	4.99910	-36.17609
S	-0.30172	0.21793	0.08380	5.16103	-5.05988	4.99910	-36.17609
S	0.17737	-0.35282	0.17544	-5.30675	-5.04852	-5.11102	-36.29188
S	0.17737	-0.35282	0.17544	-5.30675	-5.04852	-5.11102	-36.29188
S	0.21793	-0.30172	0.08380	-5.16103	4.99910	5.05988	-36.17609
S	0.21793	-0.30172	0.08380	-5.16103	4.99910	5.05988	-36.17609
TOTAL	-0.39945	-0.39946	0.79890	-0.00016	0.00329	-0.20096	-396.45174

TABLEAU 3.7 – Calcul du moment électrostatique atomique du second ordre(moment Quadrupolaire) du composé Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub>

	X	Y	Z	q	μ <sub>x</sub>	μ <sub>y</sub>	μ <sub>z</sub>	μ(Ω)
Cu	0.000000	0.000000	0.000000	-10.46997	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Cu	5.014943	5.014943	9.871760	-10.46997	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Cu	5.014943	0.000000	14.807640	-10.46866	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Cu	0.000000	5.014943	4.935880	-10.46866	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Zn	0.000000	5.014943	14.807640	-11.08016	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Zn	5.014943	0.000000	4.935880	-11.08016	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Si	5.014943	5.014943	0.000000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Si	0.000000	0.000000	9.871760	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
S	2.603357	7.349429	2.346912	-7.49632	-1.33520	1.09829	1.08381	2.04050
S	7.618300	2.334486	12.218672	-7.49632	-1.33520	1.09829	1.08381	2.04050
S	7.426529	2.680457	2.346912	-7.49429	1.33029	-1.09354	1.08225	2.03390
S	2.411586	7.695400	12.218672	-7.49429	1.33029	-1.09354	1.08225	2.03390
S	2.680457	2.603357	17.396607	-7.49632	-1.09829	-1.33519	-1.08380	2.04049
S	7.695400	7.618300	7.524848	-7.49632	-1.09829	-1.33519	-1.08380	2.04049
S	7.349429	7.426529	17.396607	-7.49429	1.09354	1.33029	-1.08225	2.03390
S	2.334486	2.411586	7.524848	-7.49429	1.09354	1.33029	-1.08225	2.03390
TOTAL				124.00000	-0.01929	-0.00030	0.00001	0.01929

TABLEAU 3.8 – Positions atomiques des charges et des moments dipolaires suivant les axes X, Y et Z du composé Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub>, ici  $|\mu(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$

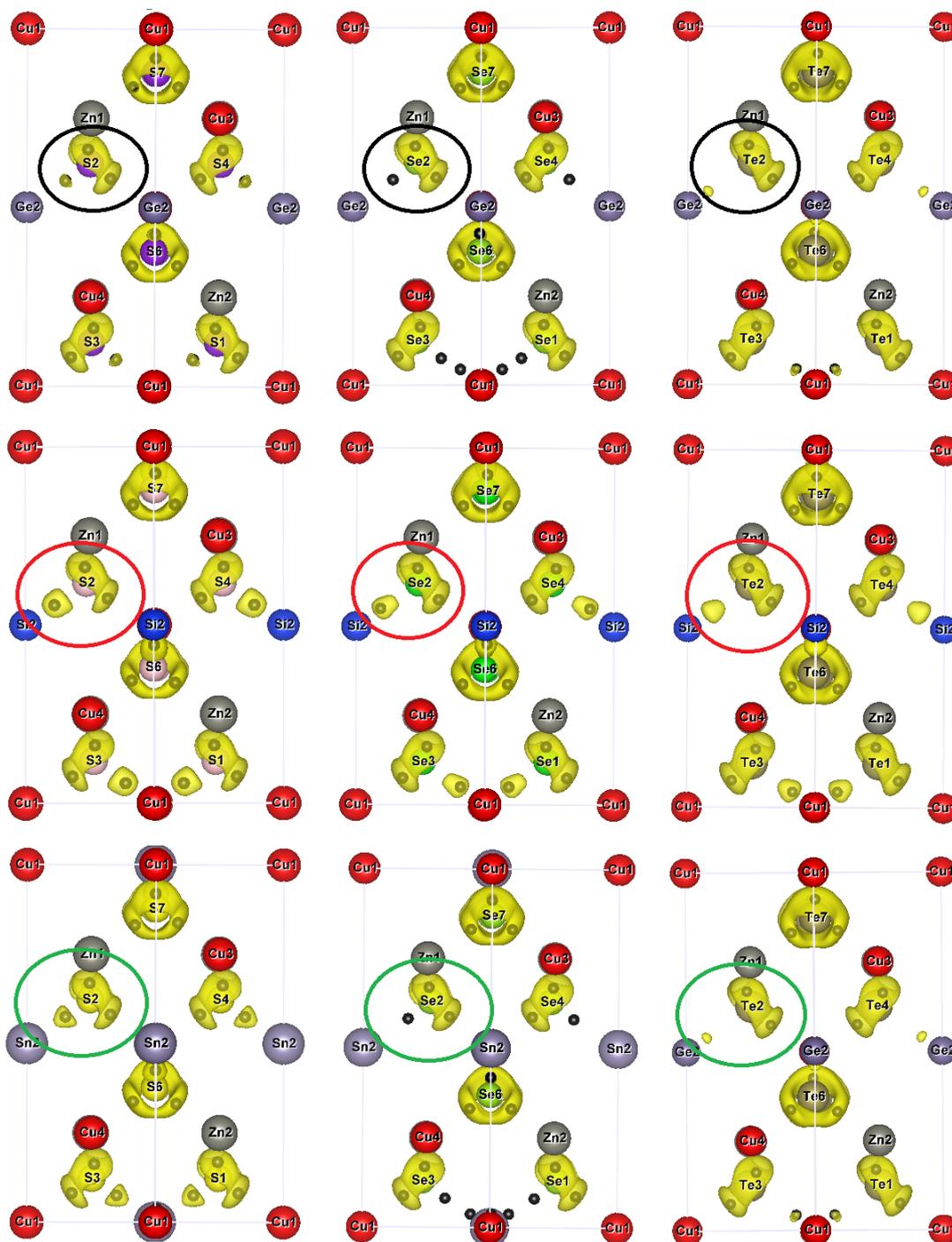


FIGURE 3.10 – Distorsion de l'isosurface des bassins ELF le long des 9 composés. Ici, les boules en noire représentent les attracteurs BCP. dans cette représentation, nous avons pris soins d'isoler la densité autour des unités  $YX_4$

	Q <sub>XX</sub>	Q <sub>YY</sub>	Q <sub>ZZ</sub>	Q <sub>XY</sub>	Q <sub>XZ</sub>	Q <sub>YZ</sub>	Q(Ω)
Cu	0.26980	0.26980	-0.53960	0.00000	0.00000	0.00000	-17.99516
Cu	0.26980	0.26980	-0.53960	0.00000	0.00000	0.00000	-17.99516
Cu	-0.13198	-0.13198	0.26397	0.00000	0.00000	0.00000	-17.95250
Cu	-0.13198	-0.13198	0.26397	0.00000	0.00000	0.00000	-17.95250
Zn	-0.02537	-0.02537	0.05074	0.00000	0.00000	0.00000	-16.85773
Zn	-0.02537	-0.02537	0.05074	0.00000	0.00000	0.00000	-16.85773
Si	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Si	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
S	-0.25093	0.15735	0.09358	4.23149	3.98728	-3.93787	-34.61327
S	-0.25093	0.15735	0.09358	4.23149	3.98728	-3.93787	-34.61327
S	-0.23995	0.16610	0.07385	4.19767	-3.97596	3.92691	-34.58825
S	-0.23995	0.16610	0.07385	4.19767	-3.97596	3.92691	-34.58825
S	0.15734	-0.25092	0.09358	-4.23145	-3.93783	-3.98724	-34.61323
S	0.15734	-0.25092	0.09358	-4.23145	-3.93783	-3.98724	-34.61323
S	0.16610	-0.23995	0.07385	-4.19767	3.92691	3.97596	-34.58825
S	0.16610	-0.23995	0.07385	-4.19767	3.92691	3.97596	-34.58825
TOTAL	-0.10997	-0.10996	0.21993	0.00008	0.00080	-0.04445	-382.41678

TABLEAU 3.9 – Calcul du moment électrostatique atomique du second ordre(moment Quadrupolaire) du composé Cu<sub>2</sub>ZnSiS<sub>4</sub>

	X	Y	Z	q	μ <sub>x</sub>	μ <sub>y</sub>	μ <sub>z</sub>	μ(Ω)
Cu	0.000000	0.000000	0.000000	-10.48703	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Cu	5.137295	5.137295	10.191659	-10.48703	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Cu	5.137295	0.000000	15.287488	-10.48616	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Cu	0.000000	5.137295	5.095829	-10.48616	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Zn	0.000000	5.137295	15.287488	-11.09894	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000
Zn	5.137295	0.000000	5.095829	-11.09894	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Sn	5.137295	5.137295	0.000000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Sn	0.000000	0.000000	10.191659	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
S	2.566726	7.621434	2.503989	-7.48208	-1.30038	1.02996	1.03889	1.95732
S	7.704021	2.484139	12.695647	-7.48208	-1.30038	1.02996	1.03889	1.95732
S	7.707864	2.653156	2.503989	-7.48185	1.29979	-1.02939	1.03890	1.95664
S	2.570569	7.790451	12.695647	-7.48185	1.29979	-1.02939	1.03890	1.95664
S	2.653156	2.566726	17.879329	-7.48209	-1.02997	-1.30039	-1.03890	1.95733
S	7.790451	7.704021	7.687670	-7.48209	-1.02997	-1.30039	-1.03890	1.95733
S	7.621434	7.707864	17.879329	-7.48185	1.02939	1.29979	-1.03890	1.95664
S	2.484139	2.570569	7.687670	-7.48185	1.02939	1.29979	-1.03890	1.95664
TOTAL				-124.00000	-0.08104	-0.00141	-0.00002	0.08105

TABLEAU 3.10 – Positions atomiques des charges et des moments dipolaires suivant les axes X, Y et Z du composé Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, ici  $|\mu(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$

	$Q_{XX}$	$Q_{YY}$	$Q_{ZZ}$	$Q_{XY}$	$Q_{XZ}$	$Q_{YZ}$	$Q(\Omega)$
Cu	0.12267	0.12267	-0.24534	0.00000	0.00000	0.00000	-18.17931
Cu	0.12267	0.12267	-0.24534	0.00000	0.00000	-0.00000	-18.17931
Cu	-0.07820	-0.07820	0.15640	0.00000	0.00000	0.00000	-18.14252
Cu	-0.07820	-0.07820	0.15640	0.00000	0.00000	0.00000	-18.14252
Zn	0.01287	0.01287	-0.02574	0.00000	0.00000	0.00000	-17.07524
Zn	0.01287	0.01287	-0.02574	0.00000	0.00000	0.00000	-17.07524
Sn	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Sn	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
S	-0.45284	0.26922	0.18362	3.82163	3.70697	-3.57755	-35.38324
S	-0.45284	0.26922	0.18362	3.82163	3.70697	-3.57755	-35.38324
S	-0.45123	0.27053	0.18071	3.81724	-3.70704	3.57762	-35.38030
S	-0.45123	0.27053	0.18071	3.81724	-3.70704	3.57762	-35.38030
S	0.26922	-0.45285	0.18362	-3.82168	-3.57760	-3.70701	-35.38329
S	0.26922	-0.45285	0.18362	-3.82168	-3.57760	-3.70701	-35.38329
S	0.27053	-0.45123	0.18071	-3.81724	3.57762	3.70704	-35.38030
S	0.27053	-0.45123	0.18071	-3.81724	3.57762	3.70704	-35.38030
TOTAL	-0.61399	-0.61399	1.22798	-0.00010	-0.00010	0.00020	-389.84839

TABLEAU 3.11 – Calcul du moment électrostatique atomique du second ordre(moment Quadrupolaire) du composé  $Cu_2ZnSnS_4$

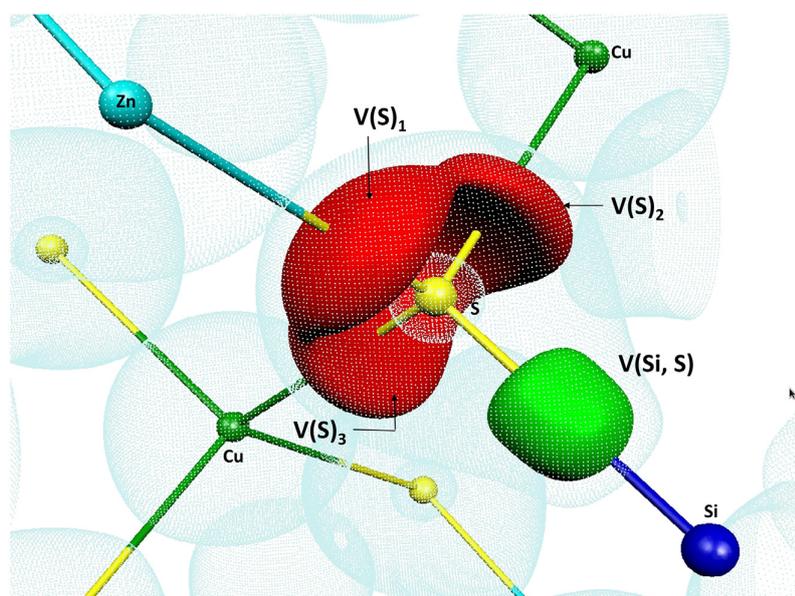


FIGURE 3.11 – Représentation 3D des domaines de localisation ELF (avec un isosurface de  $\eta = 0.84$ ) du composé  $Cu_2ZnSnS_4$ . En utilisant le Code de couleur indiqué dans le tableau au dessous; vert : bassin de liaison  $V(S, Si)$ , rouge : bassins de valence  $V(S)$ . points bleus clairs : carte de contour de la densité électronique ( $\rho = 0.07 e.bohr^{-3}$ ).

La caractéristique la plus frappante des moments électrostatiques ( $Q_{ij}$ ) calculés précédemment est, peut-être, leur anisotropie et leurs distributions irrégulières, comme est vue d'après les valeurs des dipôles non diagonaux des tableaux 3.6, 3.8, et 3.10. On peut dire que la densité est distordue (voir la figure 3.10, donnant les bassins des liaisons Y-X). Outre la caractérisation spécifique des propriétés des liaisons des composés étudiés ici, il existe plusieurs caractéristiques intéressantes émergentes de l'analyse globale des résultats. L'un des plus importants est l'asymétrie des bassins des anions. Cet environnement asymétrique est souvent nécessaire pour les propriétés des matériaux technologiquement importants, car il rend la formation des groupes  $YX_4$  ainsi que les groupes tétraédriques  $CuX_4$  qui marque le traitement des phénomènes de l'optique non linéaire comme le SHG. L'origine de la propriété SHG est le transfert de charge due à la puissance du phénomène push-pull [26] le long de la direction de la liaison de l'anion X par la liaison de pont  $Y = X-\pi$ . L'asymétrie de la forme (volume) de la densité de charge révèle une distorsion de cette dernière, ce qui implique une augmentation dans la valeur de l'hyper polarisabilité non linéaire, probablement la valeur de la susceptibilité du deuxième ordre. Plus l'anisotropie ou la distorsion est grande plus les électrons sont libres de se mouvoir dans leur bassin volumique, et donc plus le phénomène non linéaire est important.

### 3.3.5 Analyse par l'indice ELF

Il a été démontré que l'analyse topologique ELF dans les solides permet de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques. [27; 28]. Nous nous concentrons ici sur analyse de l'environnement chimique du soufre. La figure 3.11 montre les domaines de localisation ELF du composé  $Cu_2ZnSiS_4$ . Il convient de noter que la topologie ELF des autres espèces sélectionnées de la structure DC, à savoir le  $Cu_2ZnGeS_4$  et le  $Cu_2ZnSnS_4$ , sont assez similaire. La figure 3.11 montre que la valence de S se divise en quatre bassins tétraédriques répartie autour du centre de l'atome S et situés le long de l'axe de la liaison S-Si : deux bassins monosynpatiques équivalents  $V(S)$  situés le long de l'axe S-Cu, un bassin  $V(S)$  l'axe S-Zn et un quatrième bassin  $V(S,Si)$  montrant le caractère de cette liaison. De plus, la figure 3.11 montre que le domaine de l'atome topologique S est fortement polarisé le long de l'axe S-Si et comprend en grande partie des quatre domaines ELF sans chevauchement avec les proches atomes (Cu, Zn et Si). Cette topologie révèle des changements structurels, montrant que la sphéricité atomique de S est substituée par des bassins ELF polarisés déformés. Néanmoins, l'analyse de la population ELF, représentée dans le tableau 3.12, montre un schéma plus subtil. Comme prévu, la population ELF des bassins  $V(S)$  (Doublet non liant) est toujours proche de 2 électrons et les volumes de ces bassins restent pratiquement inchangés quel que soit le composé considéré de la structure DC. La population du bassin  $V(S,Y)$  est également proche de 2 électrons ce qui correspond typiquement à une seule liaison covalente [29]. Ainsi, le caractère covalent de la liaison S-Si semble être légèrement plus forte que les autres  $V(S,Y)$ , puisque sa population est plus

Bassin	$Cu_2ZnSiS_4$			$Cu_2ZnGeS_4$			$Cu_2ZnSnS_4$		
	Vol.	$\bar{N}$	$p_{xy}$	Vol.	$\bar{N}$	$p_{xy}$	Vol.	$\bar{N}$	$p_{xy}$
S	167	-1.31	61	184	-1.30	62	183	-1.31	62
Y	10	3.59	4.2	11	3.55	4.4	10	3.87	1.2
Zn	100	0.95	78	98	0.89	76	100	0.92	75
Cu	100	0.51	73	106	0.51	80	104	0.48	80

TABLEAU 3.12 – Analyse de la population ELF des composés  $Cu_2ZnYS_4$  ( $Y = Si, Ge, Sn$ )  $\bar{N}$  en électrons, volume du bassin en  $bohr^3$ ,  $p_{XY}$  est l'indice de polarité de la liaison. La numérotation des bassins est donnée en accord avec la Figure 3.11.

grande.

Cela peut également être compris comme un transfert de charge presque négligeable de Y vers l'atome de soufre. Le tableau 3.12 donne l'indice de polarité de la liaison ELF  $p_{XY}$  pour chaque bassin de liaison  $V(S,Y)$  ( $Y = Si, Ge, Sn$ ), ici.

$$p_{XY} = \frac{A|\bar{N}[V(X,Y)] - X|\bar{N}[V(X,Y)]}{A|\bar{N}[V(X,Y)] + B|\bar{N}[V(X,Y)]} \quad (3.5)$$

où  $A|\bar{N}[V(A,B)]$  et  $B|\bar{N}[V(A,B)]$  fournissent les contributions AIM des atomes X et Y à la population totale de  $V(X,Y)$ . Une liaison fortement polarisée donnera un indice proche de la valeur de 1. Ici, les valeurs de  $p_{XY}$  sont toujours supérieures à 0.85. Ce résultat est en accord avec l'analyse AIM (charges et  $|\mathbf{M}_1|$ ), car il reflète la forte polarisation de la liaison S–Y, principale contribution atomique de la population  $V(S,Y)$  issue de l'atome du soufre. Cette tendance est également commune aux espèces DC et KS : la présence de cations Si, Ge ou Sn n'affecte pas les propriétés de S. Se et Te devrait probablement présenter un comportement assez similaire. Dans une série, de Si à Sn, l'indice de polarité de la liaison augmente en accord avec les différences d'électronégativité. En d'autres termes, ces analyses confirment que l'interaction S–Y peut être vue comme une paire simple légèrement perturbée par l'environnement chimique. Cette analyse permet une rationalisation des effets subtils de l'électronégativité et, par conséquent, est un moyen de l'amélioration du modèle VSEPR dans les composés de la famille des chalcopyrites défectives.

### 3.4 Références

- [1] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 13, p. 136406, 2008. 69
- [2] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009. 69

- [3] E. Engel and S. H. Vosko, “Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 20, p. 13164, 1993. [69](#)
- [4] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999. [69](#)
- [5] A. Otero de la Roza, D. Abbasi-Perez, and V. Luana, “Gibbs2 : A new version of the quasi-harmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” *Computer Physics Communications*, vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, 2011. [70](#), [77](#)
- [6] F. Murnaghan *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1947. [70](#)
- [7] S. Hall, J. Szymanski, and J. Stewart, “Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Sn}_4$ , and stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{Sn}_4$ , structurally similar but distinct minerals,” *The Canadian Mineralogist*, vol. 16, no. 2, pp. 131–137, 1978. [70](#)
- [8] B. Pamplin, “A systematic method of deriving new semiconducting compounds by structural analogy,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, no. 7, pp. 675–684, 1964. [71](#)
- [9] M. Ichimura and Y. Nakashima, “Analysis of atomic and electronic structures of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_4$  based on first-principle calculation,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 9R, p. 090202, 2009. [71](#)
- [10] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, “Electronic structure of stannite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_4$  by first principles calculations,” *physica status solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1261–1265, 2009. [71](#)
- [11] Y. Yin, J. Han, Y. Zhang, X. Zhang, P. Xu, Q. Yuan, L. Samad, X. Wang, Y. Wang, Z. Zhang, *et al.*, “Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 25, pp. 7965–7972, 2016. [vii](#), [72](#), [75](#)
- [12] J. C. Slater, “Atomic radii in crystals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 10, pp. 3199–3204, 1964. [72](#)
- [13] H.-R. Liu, S. Chen, Y.-T. Zhai, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, and S.-H. Wei, “First-principles study on the effective masses of zinc-blend-derived  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) and  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) quaternary compounds,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 9, p. 093717, 2012. [77](#), [79](#)
- [14] H. Matsushita, T. Ichikawa, and A. Katsui, “Structural, thermodynamical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$  quaternary compounds,” *Journal of materials science*, vol. 40, no. 8, pp. 2003–2005, 2005. [77](#)

- [15] S. Levchenko, A. Nateprov, V. Kravtsov, M. Guc, A. Perez-Rodriguez, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, and E. Arushanov, "Structural study and raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnS}_4$  bulk crystals," *Optics express*, vol. 22, no. 107, pp. A1936–A1943, 2014. [77](#), [79](#)
- [16] O. Parasyuk, L. Piskach, Y. E. Romanyuk, I. Olekseyuk, V. Zaremba, and V. Pekhnyo, "Phase relations in the quasi-binary  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$  and quasi-ternary  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{Zn}$  (cd)– $\text{GeS}_2$  systems and crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ," *Journal of alloys and compounds*, vol. 397, no. 1, pp. 85–94, 2005. [77](#), [79](#)
- [17] M. Born and K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954. [77](#), [78](#)
- [18] X. He and H. Shen, "First-principles study of elastic and thermo-physical properties of kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Physica B, Condensed Matter*, vol. 406, no. 24, pp. 4604–4607, 2011. [78](#), [79](#)
- [19] S. Bensalem, M. Chegaar, D. Maouche, and A. Bouhemadou, "Theoretical study of structural, elastic and thermodynamic properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnS}_4$  (x= s and se) alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 589, pp. 137–142, 2014. [78](#), [79](#)
- [20] W. Voigt, "Lehrbuch der kristallphysik (bg teubner, leipzig und berlin), 980 s," *Google Scholar*, 1928. [78](#)
- [21] A. Reuss, "Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals," *Z. Angew. Math. Mech*, vol. 9, pp. 49–58, 1929. [78](#)
- [22] I. Shein and A. Ivanovskii, "Elastic properties of quaternary oxynictides  $\text{LaOFeAs}$  and  $\text{LaOFeP}$  as basic phases for new 26 52k superconducting materials from first principles," *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 10, pp. 1099–1102, 2008. [78](#)
- [23] X. He and H. Shen, "First-principles calculation of some mechanical and thermo-physical properties of kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Physica Scripta*, vol. 85, no. 3, p. 035302, 2012. [79](#)
- [24] T. Ouahrani, *Calcul des Propriétés Structurales, Thermiques et Optique des composés chalcopyrite par la méthode FP-(L)APW*. PhD thesis. [80](#), [81](#)
- [25] O. Mebkhout, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, B. Lasri, J. Pilme, and A. Reshak, "From micro-to macroscopic : Understanding optical properties in zinc-blend-derived materials  $\text{Cu}_2\text{ZnY}_4$  (x= s, se, te, y= si, ge, sn) by means of the quantum chemical topology analysis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 653, pp. 140–147, 2015. [82](#), [84](#), [85](#)

- [26] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules A Quantum Theory*. Oxford University Press : Oxford, U.K, 1990. [91](#)
- [27] J. Contreras-Garcia, A. M. Pendas, and J. Recio, “How electron localization function quantifies and pictures chemical changes in a solid : the b3→ b1 pressure induced phase transition in beo,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 32, pp. 9787–9794, 2008. [91](#)
- [28] J. Contreras-Garcia, A. M. Pendas, J. Recio, and B. Silvi, “Computation of local and global properties of the electron localization function topology in crystals,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 5, no. 1, pp. 164–173, 2008. [91](#)
- [29] B. Silvi, R. Gillespie, C. Gatti, and J. Poeppelemeier, “9.07—electron density analysis,” *Comprehensive inorganic chemistry II, 2nd edn*, Elsevier, Amsterdam, pp. 187–226, 2013. [91](#)

# Conclusion générale

Ce manuscrit présente une application des approches topologiques dans le contexte de monter l'impact de la compréhension du point de vue microscopique sur les propriétés optiques d'une famille de cristal périodiques. Sur le plan strictement théorique et afin de mieux cerner les contours de notre travail, nous avons présenté dans cette application un brève aperçu sur la fonction de localisation électronique dite ELF, ainsi que la théorie quantique des atomes dans les molécules "QAIM". Nous avons vu comment la fonction ELF peut faire la subdivision de la densité électronique d'un solide cristallin en un ensemble de bassins d'instinct, donnant lieu à une quantification des propriétés optiques de nos composés. Étant donné que l'optique non linéaire est un sujet idéal pour la recherche scientifique à cause de son intérêt industriel et technologique, son impact sur l'industrie et son omniprésence dans notre vie quotidienne, nous mène à concentrer notre quête sur l'origine du phénomène de génération du second harmonique dans les matériaux qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite défective.

Nos calculs théoriques ont été en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on a pu même fournir des réponses fiables aidant ainsi à la compréhension et à l'interprétation des propriétés liant à nos composés habituellement difficiles à caractériser expérimentalement. Nous nous sommes appuyés dans notre travail sur la théorie de la fonctionnelle DFT de la densité électronique en utilisant les méthodes des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) et pseudo-potentielle, et cela dans le but de traduire les résultats théoriques de façon complémentaires aux données expérimentales. Du point de vue pratique et dans le souci d'enrichir notre quête vers la compréhension de l'origine des propriétés optiques des composés  $Cu_2ZnYX_4$  ( $X = S, Se, Te, Y = Si, Ge, Sn$ ), nous avons traité d'une façon microscopique leurs liaisons en analysons leur densité de charge et cela en utilisant les analyse (ELF) et AIM combinées a la DFT. Au début, nous avons abordé une description globale des propriétés structurelles et dynamiques des composés étudiés à température de zéro Kelvin. Compte tenu de la réalisation des critères de Born appliquée aux constantes élastiques, nous avons pu confirmer la stabilité de  $Cu_2ZnYX_4$  dans leurs phases DC et KS. Nous avons mené une étude systématique sur les propriétés électroniques et optiques des composés  $Cu_2ZnSnS_4$ ,  $Cu_2ZnGeS_4$  et  $Cu_2ZnSiS_4$ . Nos résultats révèlent que ces composés possèdent des capacités formidables en tant que dispositif non linéaire. Dans une seconde partie, les outils topologiques

liés à la fonction ELF, se sont révélés suffisamment versatiles pour être appliqués au suivi des volumes et des populations électroniques des doublets non liant, ainsi qu'à la liaison covalente des composés sélectionnés. En fait, dans ce formalisme, un équilibre entre le comportement chimique ionique covalent et faible a été mis en évidence : le composé avec le cation Si est le plus covalent avec une localisation d'électrons partagée avec les anions X. La contribution de polarisation entre les atomes est principalement affectée par le transfert de charge entre les attracteurs nucléaires. Cependant, le centre du bassin de valence est situé à cette position d'attracteur formant les liaisons. Dans le cas des liaisons covalent polarisées, les attracteurs ne sont pas systématiquement localisés aux points du milieu de la liaison, mais dépendent plutôt des différences d'électronégativité entre les atomes formant la liaison et de la nature de l'environnement chimique. Ces positions d'attracteurs sont bien définies par les propriétés mathématiques de la fonction ELF dans le cadre de la théorie des systèmes dynamiques. En fait, la distorsion des polyèdres devrait aussi jouer un rôle assez important pour élever la polarisation atomique. Enfin, sur la base de la méthode Hartree-Fock perturbée couplée, les dipôles et les hyperpolarisabilités du second degré ont été prédits de manière globale et locale (microscopique). Les contributions dipolaires locales (polarisation dipolaire) se sont révélées utiles pour rationaliser les effets de polarisation inductive. Donc, Il est beaucoup plus facile de remarquer que le choix des cations Y influence la grandeur de la polarisation dipolaire, car, plus le cation Y est lourd plus il est polarisable. Ce comportement peut être attribué à la déformation de la charge : ici, plus la densité d'électrons est déformée, plus l'électron est libre pour se déplacer. Nous avons trouvé que les électrons de la paire solitaire X interagissent fortement avec les orbitales Y-p environnantes, qui sont directement impliquées dans la formation de bande interdite, et les transitions inter/intrabande donnant lieu à des propriétés de génération de second harmonique.

Comme perspective, il serait judicieux de s'intéresser aux propriétés d'optiques non linéaires dans les systèmes à structure bidimensionnelle, cette famille semble plus propice à des applications électroniques futures contrairement aux composés en bulk considérés maintenant comme des antiquités.