

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABOU BAKR BEL-KAÏD –TLEMCEM  
FACULTÉ DES SCIENCE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE  
LABORATOIRE PHYSIQUE THÉORIQUE

# THÈSE

**Pour obtenir le grade de Docteur en Physique Spécialité : Matière  
condensée**  
March 8, 2017

**ÉTUDE AB INITIO DE L'EFFET DE LA PRESSION  
HYDROSTATIQUE ET NON HYDROSTATIQUE SUR UN COMPOSÉ  
CRISTALLIN : SIMULATION DU MÉCANISME DE LA  
TRANSITION DE PHASE**

Directeur de thèse

**Mr Tarik OUAHRANI**

Maître de conférences classe A

## Remerciements

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

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

Je remercie le Professeur José Manuel Recio Muñoz et le docteur Ruth Alvarez Uría Franco (Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo, España.), qui sans eux, 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

L'enjeu de ce travail est d'étudier l'effet de la contrainte non hydrostatique sur le Carbure de silicium. Dans ce contexte, nous utilisons le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). L'analyse est effectuée sur deux niveaux. Le premier regarde l'influence de plusieurs genres de contraintes sur les propriétés globales, comme la structure de bande : une interprétation physique basée sur la dégénérescence des bandes électroniques est présentée pour décrire la fermeture du gap. Le deuxième point de vue quant à lui, porte son intérêt sur l'analyse de la densité électronique. Le travail souligne la non-efficacité de l'utilisation du formalisme de Bader (AIM) pour décrire un système covalent. Et au contraire ; le pouvoir des dérivés scalaires de la densité électronique à le faire. Suite aux calculs des constantes de Madelung microscopiques par la version modélisée du modèle électrostatique de la liaison ionique revue pour un système covalent. Nous montrons que les liaisons covalentes dans le Carbure de silicium sont assez fortes pour ignorer l'influence des contraintes hydrostatiques et non hydrostatiques, et que la causalité réelle du changement de la nature électronique du composé vers un métal, est due essentiellement à l'effet stérique entre les polyèdres  $\text{SiC}_4$  et  $\text{CSi}_4$ . Une analyse avec le gradient réduit de la densité électronique démontre que les forces les plus affectées par la pression sont de natures non covalentes, faibles et répulsives.

## Abstract

The challenge of this work is to study the effect of the non-hydrostatic stress on silicon carbide. In this context, we use the density functional theory (DFT) formalism. The analysis is performed on two levels. The first one looks at the influence of different stress on the global properties, such as band structure: a physical interpretation based on the electronic bands degeneracy is presented to describe the closure of the band gap. The second point of view on the other hand, carries its interest on the analysis of the electronic densities. The work emphasizes the no-use efficiency of Bader formalism (AIM) to describe a covalent system. In the opposite; the derivatives of the electronic density are strong to do so. We have modeled the Bond Charge Model to calculate microscopic Madelung constant of the covalent system. We show that covalent bonds in the silicon carbide are strong enough to ignore the influence of hydrostatic and non-hydrostatic stress, and the actual causal change of the electronic nature of the compound to a metal one, is essentially due to the steric effect between  $\text{SiC}_4$  and  $\text{CSi}_4$  polyhedra. An analysis with the reduced gradient density shows that the natures of forces most affected by pressure are weak, non-covalent and repulsive.

# Contents

<b>1</b>	<b>Avant propos</b>	<b>5</b>
1.0.1	État de l'art sur le Carbure de silicium . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Concepts théoriques de l'analyse de la densité électronique</b>	<b>14</b>
2.1	Bref aperçu sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	15
2.2	Analyse de la fonction d'onde électronique . . . . .	16
2.2.1	Les points critiques . . . . .	34
2.2.2	Le Laplacien et l'ellipticité . . . . .	37
2.2.3	Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins. . . . .	41
2.3	Visualisation des interactions faibles non covalentes : la méthode NCI . .	44
<b>3</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>54</b>
3.1	Approche globale . . . . .	54
3.1.1	Effet de la pression sur les propriétés structurales . . . . .	54
3.1.2	Calcul des propriétés structurales et élastiques du polytype du SiC	63
3.1.3	Effet de la pression sur la structure de bande du 3C-SiC . . . . .	78
3.2	Approche microscopique . . . . .	88
3.2.1	Compressibilité et pression locales, approche par la méthode AIM	88
3.2.2	Le Profile de la fonction de localisation électronique <i>ELF</i> sous une pression . . . . .	96
3.2.3	Calcul des interactions faibles du 3C-SiC sous contrainte par la méthode NCI . . . . .	110

<b>4 Conclusions et perspectives</b>	<b>118</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>120</b>
<b>A Appendice A</b>	<b>121</b>

# List of Figures

1.1	(a) Principe de fonctionnement de la cellule à enclumes de diamant, (b) les échantillons solides sont directement comprimés entre les deux enclumes culets de moissanite. Les composants de différentes contraintes agissant sur l'échantillon sont indiqués par des flèches avec une taille d'environ proportionnelle à leurs valeurs relatives. . . . .	6
1.2	Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins . . . . .	8
1.3	Représentation dans le plan (11 $\bar{2}$ 0) du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC . . . . .	9
2.1	Représentation tridimensionnelle du laplacien de la densité ( $L=-0.7$ ) pour H <sub>2</sub> O . . . . .	19
2.2	En haut, représentation de la densité $\rho$ (noir) et de la quantité $\frac{\nabla^2\rho}{\rho}$ (rouge) pour la molécule acétylène. En bas, représentation tridimensionnelle $\nabla^2\rho$ pour C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $L = -0.5$ ). . . . .	20
2.3	Évolution de ELF (couche fermée, eq. 2.22) suivant l'axe moléculaire pour C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (en haut, à gauche). Isosurface de la fonction ( $\eta=0.8$ ) (en haut, à droite) pour la molécule de benzène. En bas, profil de l'état fondamental ( <sup>2</sup> D) de l'atome de Chlore ( $Z=17$ ), en vert la relation couche ouverte (eq. 2.23) et en rouge la relation standard (eq. 2.22) de ELF. . . . .	24

2.4	Comparaison entre la fonction de localisation hp et la fonction ELF. Les profils hp (eq. 2.35) et ELF standard (eq. 2.22) pour Ne, Ar, Kr, Cr ( $M_S = 0$ ) et $\text{CH}_3\text{Cl}$ se superposent. En bas, à droite, représentation des profils de $\eta_\pi$ (eq. 2.35) (noir), ELF standard (eq. 2.22) (rouge) et ELF modifié (eq. 2.23) (Bleu) pour l'atome Cr avec $M_S \pm 3$ . . . . .	28
2.5	Représentation de la probabilité de trouver deux électrons dans la loge $K[P(2, 0)]$ , deux électrons dans la loge $L[P(0, 2)]$ ou un électron dans la loge K et un électron dans le loge $L[P(1, 1)]$ en fonction de la distance au noyau pour un atome d'Hélium dans son premier état excité triplet . . . . .	29
2.6	Exemples de deux bassins partagés par une séparatrice en 2 dimensions . . . . .	31
2.7	Représentation des bassins atomiques de l'éthylène. . . . .	35
2.8	Domaines de localisation de la molécule de CO, $\eta=0.8$ . . . . .	42
2.9	Domaines de localisation de la molécule de CO, $\eta=0.8$ . . . . .	43
2.10	Visualisation des différents cas de figures dans l'évolution de la densité et de RDG en fonction d'une coordonnée arbitraire . . . . .	45
2.11	(a) Visualisation des dix dimères d'eau ainsi que des interactions entre eux grâce à la méthode NCI. (b) Visualisation des diagrammes $s(\rho)$ en fonction de $\rho$ pour tous les dimères d'eau . . . . .	46
2.12	Représentation du terrain du gradient isosurfaces dans l'espace réel et la couleur par le signe $\text{signe}(\lambda_2) \times \rho$ . . . . .	48
2.13	Diagramme du gradient réduit, RDG, en fonction de la densité (a) et représentation dans l'espace moléculaire de l'interaction d'un cation $\text{Hg}^{2+}$ avec trois molécules d'eau . . . . .	48
3.1	Diagramme d'un réseau (a) non déformé et (b) déformé . . . . .	55
3.2	Illustration des composantes de contrainte à la surface d'un cube infinitésimale . . . . .	58
3.3	Illustration des forces appliquées sur une surface d'une superficie de A du cube représenté sur la Fig. 3.2 . . . . .	58
3.5	Le Carbure de silicium dans ces trois structures polytype 3C, 2H et 4H . . . . .	62

3.6	La convention adoptée pour la cellule unitaire du composé hexagonale 2H-SiC . . . . .	64
3.7	Visualisation 3D des dérivées de surface de (a) compression linéaire, (b) le module de Poisson, (c) le module de cisaillement et (c) le module de Young des 3 polytype du composé SiC . . . . .	66
3.8	Définitions des angles utilisés pour décrire les directions . . . . .	67
3.9	Représentation du (a) rapport $c/a$ et (b) l'angle de la cellule en fonction des contraintes à des conditions hydrostatique et uni axiale et bi axiaux . . . . .	71
3.10	Schématisation des parcelles (a) de l'évolution de l'énergie totale en fonction des volumes des phases B3 et B1 et (b) et de la différence d'enthalpie de ces phases du composé 3C-SiC . . . . .	72
3.11	Schématisation des relations groupe-sous-groupe du chemin Imm2 entre les phases B3 (sp $F\bar{4}3m$ ) et B1 (sp $Fm\bar{3}m$ ). . . . .	74
3.12	Diagramme d'enthalpie le long du trajet de transition pour différentes pressions . . . . .	76
3.13	Schématisation des changements structurelles de la structure Imm <sub>2</sub> en fonction de quelques positions $Z_C$ . . . . .	76
3.14	(a) schéma d'hystérésis H-P ; (b) Schéma d'hystérésis V-P de la transition de B3 à B1 du composé 3C-SiC . . . . .	78
3.15	Les relations de dispersion des bandes de valence au voisinage du point $\Gamma$ dans diverses directions de la première zone de Brillouin, Les bandes bleue, rouge et verte sont dites de « trous lourds », de « trous légers » et de « split off » . . . . .	79
3.16	Schémas des structures de bande du composé 3C-SiC pour différentes pressions appliquées à des contraintes hydrostatiques. Le trait rouge et bleu indiquent respectivement, l'évolution des niveaux énergétiques des gap des états interdit et de valence . . . . .	80
3.17	Évolution de l'énergie de gap $E_g$ du 3C-SiC en fonction des contraintes de pression hydrostatique, uni axial [001] et [111] bi axiales (001) . . . . .	80



3.18	Structures de la bande du 3C-SiC à (a) contrainte nulle, phase B3 (b) pour une contrainte uniaxiale [001] de 40 GPa à la phase B3 et (c) pour une pression zéro à la phase B1, il est à noter que les premières structures sont prises à des points de haute symétrie quadratique, espace de groupe P4-2m . . . . .	82
3.19	(a) Séquence d'empilement atomique compact «A», «B» et «C» (b) La cellule cristalline simple du réseau FCC. Les atomes sont étroitement emballés suivant la séquence d'empilement le long des diagonales du corps "ABCABC ...". . . . .	83
3.20	La première zone de Brillouin pour (a) un réseau 2D, et (b) un réseau de FCC, avec une Constante de réseau <b>a</b> . . . . .	84
3.21	Fractionnement entre les états liants et anti-liants pour le composé 3C-SiC	85
3.22	En haut distribution des orbitales atomiques sur la structure de bande de la phase 3C-SiC, les couleurs de chaque orbitale est bien explicité dans la figure de leur évolution, le vert étant le C-2s. En bas, évolution des populations des orbitales atomiques en fonction des contraintes uniaxiales <001> . . . . .	86
3.23	Schématisation des bandes énergétiques HH et LH (a) sans contrainte, (b) sous traction biaxiale, et (C) compression uni axiale le long des directions [110] et [001] . . . . .	87
3.24	à droite, représentation 2D de la densité de charge ( $\rho$ ) du 3C-SiC dans le plan (010); à gauche, flux du laplacien de $\rho$ , les points en bleu donne les attracteurs NCP et noire BCP . . . . .	89
3.25	Représentation topologique du laplacien (en mauve) et de la densité électronique en orange du composé 3C-SiC dans sa phase B3. On distingue les points critiques (CP), et les lignes de champ qui les relient partageant la structure en plusieurs bassins atomiques . . . . .	90

3.26	Représentation 3D des bassins atomiques dans la cellule conventionnelle du composé 3C-SiC. à gauche le bassin atomique Si et à droite celle du carbone C. Les boules blanche, grise, rouge, bleue et rose étant respectivement : le Si, le C le point critique r (RCP), c (CCP) et b (BCP), le point n (NCP) étant lui même l'atome . . . . .	92
3.27	Evolution de l'énergie totale en fonction des volumes de bassins Si et C, et totale du composé SiC en formule unitaire dans sa phase B3. . . . .	95
3.28	Évolution des rapports (à gauche) d'ionicité et (à droite) du flatness en fonction de la pression hydrostatique . . . . .	97
3.29	Motifs de liaison dans les solides. De gauche à droite et de haut en bas: monoatomique moléculaire, diatomique moléculaire, ionique, covalente, et le métal. Les flèches indiquent les bassins à la pression sensible. Les régions foncées représentent les électrons partagés, plus légers pour les électrons non partagés, et les blancs pour électrons du noyau. . . . .	98
3.30	Profils ELF le long de la voie de liaison dans les solides: (a) monoatomique moléculaire (Ne), (b) moléculaire diatomique (N <sub>2</sub> ), (c) ionique (NaCl), (d) métal (Al) et (e) covalente (C-diamant), (f) moléculaire monoatomique (Ar) à deux pressions. Les flèches pointent dans les bassins sensibles à la pression. R est est la distance réduit (relative) de coordonnées, à l'exception de Ar, où R est en Å. . . . .	99
3.32	Représentation ELF 3D et 1D relative à la liaison Si—C ainsi que de sa configuration électronique. Les couches atomiques sont aussi indiquées sur chaque domaine de localisation existant . . . . .	104
3.33	(À droite) une représentation tridimensionnelle de l'isosurface ELF le long des liaisons covalente Si-C dans la cellule B3 3C-SiC. (à gauche) la définition des paramètres du modèle de charge des liaisons relatives à des longueurs $R_B$ , $r_1$ et $r_2$ . $R_B$ représente la taille du bassin de la liaison covalent et $r_1$ et $r_2$ représentent respectivement les distances des cœurs des atomes Si et de C au maximum de le bassin de liaison . . . . .	105

3.34	En haut, une représentation 3D de l'isosurface ELF des composés covalents carbure de silicium à gauche et du diamant à droite. En bas, leurs profils ELF 1D. Sur les structures 3D, la boule en rouge représente la position de l'attracteur ELF, elle est bien centrée sur la liaison, dans le cas parfait du diamant mais, à cause de la différence d'électronégativité elle est décalée vers l'atome Si dans le cas du 3C-SiC. Les profils 1D schématisent bien les longueurs montrant bien que les longueurs $r_1$ et $r_2$ sont semblables dans le cas du diamant. . . . .	106
3.35	Évolution des longueurs $R_B$ , $r_1$ et $r_2$ et du rapport $r_1/r_2$ en fonction de la pression non hydrostatique $\langle 001 \rangle$ . . . . .	108
3.36	Évolution du profil ELF 1D du composé 3C-SiC dans la direction $\langle 111 \rangle$ en fonction de la pression hydrostatique en haut et non hydrostatique en bas . . . . .	109
3.37	Représentation 2D du RDG en fonction $sign(\lambda_2) \times \rho$ du composé 3C-SiC pour des contraintes uni axiales $\langle 001 \rangle$ à $P = 0$ et 40 GPa . . . . .	112
3.38	Représentation 3D de l'isosurface du RDG=0.3, en fonction de la contrainte hydrostatique à (a) 0 et (b) 40 GPa. En bleu, les forces attractives dues aux liaisons covalentes et ioniques, en rouge une délocalisation de quelques forces répulsives, le vert représente des forces faibles (dites forces non covalentes), ici elle ne le sont pas de type van der Waals mais plutôt de répulsion entre les polyèdres . . . . .	113
3.39	Représentation 3D de l'isosurface du RDG=0.2 en vert, en fonction de la contrainte uni axiales $\langle 001 \rangle$ . D'en haut vers le bas et de gauche vers la droite les représentations correspondent à $P = 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$ GPa. . . . .	114

# List of Tables

1.1	Notations et hexagonalité des polytypes de SiC avec leur nombre correspondant de sites non équivalents. . . . .	12
2.1	Dans l'espace euclidien $\mathbb{R}^3$ les divers couples $(r, s)$ sont : . . . . .	33
2.2	Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique. . . . .	40
2.3	. . . . .	41
2.4	Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins. . . . .	42
3.1	Schématisation des contraintes appliquées pour le calcul des constantes élastiques pour un système hexagonale ainsi que leurs matrices. le $b = \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_i \partial \tau_j}$ représente le taux de variation de l'énergie en fonction de la contrainte	65
3.2	Propriétés d'équilibre des cristaux examinés dans ce travail comparées aux données théoriques et expérimentales. Les longueurs cellulaires sont données en Å, le module du bulk et des constants élastiques en GPa . . . . .	65
3.3	Le taux de cisaillement ( $G$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le module de Young ( $Y$ ), ainsi que la compressibilité globale $\beta$ des polytypes du SiC. Toutes les quantités sont calculées dans la notation de Voigt . . . . .	68
3.4	Volume de la cellule unitaire(Bohr <sup>3</sup> ), indice fractionnel( $f_i$ ), bulk locale $B_i$ (GPa) et compressibilité locale $\kappa_i$ (TGPa <sup>-1</sup> ) des basins ELF et AIM du composé 3C-SiC . . . . .	94
3.5	localisation de la liaison ( $r$ ), de longueur de la liaison ( $R_B$ ), de la constante de Madelung ( $M$ ) et de la charge de la liaison ( $q_B$ ) de certains composés covalents binaires . . . . .	105

3.6 Intégration des volumes et charges des bassins ELF du composé 3C-SiC à  
pression zéro . . . . . 107



# Introduction générale

LA caractérisation des changements chimiques induits par des variables thermodynamiques dans les systèmes cristallins est d'une importance capitale dans une variété de champs scientifiques fondamentaux en chimie du solide. Cela étant de l'état structurelle, énergétique, et à la compréhension de l'environnement de la liaison locale des constituants atomiques de la matière, et implique des modifications au sein même de la structure cristalline, ou entre différents polymorphes lors d'une transition de phase solide-solide. Aujourd'hui, les informations détaillées sur la dépendance de la pression et de la température sur la géométrie et de la stabilité de phase de différentes structures cristallines est devenue disponible auprès des expériences de diffraction de neutrons ou de rayons X, ainsi que ceux assistées par simulations par ordinateur [1, 2]. D'autre part, la description atomistique interne des phénomènes décrivant le mécanisme de transformation, doivent généralement recourir à des modèles martensitique ou à la dynamique moléculaire. Leur validité repose sur la comparaison avec les données mesurées ou les propriétés de la transition de phase prédite [3, 4]. En ce qui concerne la modification du réseau de liaison chimique, l'application des formalismes quantitatives et rigoureux basée sur l'analyse topologique de domaines scalaire ; devrait fournir un degré de succès dans l'état solide semblable à celui qu'ils ont eu dans le domaine moléculaire (voir Ref. [5]). A cet égard, la fonction de localisation électronique (ELF) et la densité du gradient réduit peuvent fournir une base pour une riche caractérisation de la chimie des composés qui mérite d'être exploitées en détail. L'objectif principal de cette thèse est d'illustrer comment une analyse topologique de la fonction électronique peut contribuer à la compréhension des changements chimiques des solides soumis à une pression hydrostatique où non hydrostatique. Il est important de préciser que la réponse d'une phase donnée lorsque la pression est appliquée est très différente de celle apparaissant aux bornes du chemin reliant deux structures par exemple, lors d'une transition de phase. En général, seulement les cristaux moléculaires sont attendus pour présenter des modifications substantielles sur leur réseau de liaison chimique s'il n'y a pas de transformation de phase. Cependant, la réorganisation de la liaison a lieu habituellement le long du chemin de transition.

En faites, les cristaux moléculaires et ioniques évoluent vers des structures plus denses

lorsque la pression est appliquée, réduisant ainsi leurs volumes de leurs bassins de doublets lone paire et de valence de shell fermés (couche fermée ou remplie). Nous pouvons conclure que deux grandes classes de composés existent, pour autant que l'effet de la pression soit considéré. D'une part, les cristaux métalliques et covalents sont principalement affectés par des forces puissantes. Et d'autre part, les solides moléculaires et le gaz rares, sont caractérisés par la présence de bassins doublet libre (lone paire) (dans lequel les électrons appartiennent à un seul atome) et sont stabilisés par des interactions faibles. Alors que dans les systèmes du premier type, l'augmentation des répulsions interélectroniques à une certaine corrélation avec la rigidité du matériau. Les solides de l'autre type, peuvent être considérés comme des systèmes à shell fermé dans lequel : le mécanisme sous-adjacent de compression résulte de la résistance du chevauchement imposée par le principe de Pauli.

D'un point de vue global, un effet commun de la pression dans les solides périodiques est de faire passer l'énergie d'un type d'orbital par rapport à un autre. Habituellement, ce passage est analysé par une des mesures d'absorption optique. Bien que d'autres techniques comme la résonance de Mössbauer [6] peut aussi donner des informations utiles. Un autre phénomène largement mesuré est la transition Peierls. L'instabilité de Peierls [7] domine la physique des systèmes unidimensionnels, même si cette physique ne peut être confinée à cette seule caractéristique. Le principe de base de cette instabilité classique se résume dans le fait qu'un gaz d'électrons unidimensionnel sur réseau est instable vis-à-vis l'ouverture ou la fermeture d'une bande d'énergie interdite de largeur  $2\Delta$  au niveau de Fermi. Suite à la distorsion du réseau, la symétrie de translation est modifiée et la périodicité supplémentaire de la chaîne dimérisée modifie le gap au niveau de Fermi. L'ouverture ou la fermeture de ce gap a pour effet d'abaisser ou d'élever l'énergie des états d'électrons occupés de vecteurs d'onde inférieurs à ce point, alors que les états vides d'électrons avec un vecteur d'onde supérieur vont voir leur énergie augmenter/diminuer. Il en résulte donc une modulation de la densité de charge électronique.

Dans cette thèse, nous allons nous concentrer sur la description des liaisons que fournit la topologie de la densité électronique lorsque le composé du carbure de silicium (SiC) est soumis à une pression, mettant l'accent sur les différents comportements les plus pertinents de ce dernier dans les cas hydrostatique et non hydrostatique. Ensuite, nous allons aller plus loin dans l'analyse des forces qui détiennent la clé pour la compréhension de



la métallisation que subisse se composé sous une pression uni axiale. Nous allons introduire un nouveau point de vue sous forme d'un regard microscopique sur la nature de la liaison chimique covalente et non covalente. Pour aider la suite du développement, il sera exposé dans les prochains chapitres, une revue détaillée des idées maîtresses capables d'expliquer l'origine macroscopique et microscopique du changement de la nature du SiC. Une intention spéciale sera consacrée à la présentation des méthodes d'analyse topologique utilisées.

Ce manuscrit s'organise en quatre parties, en ne comptant pas celui la, le prochain (1) est dédié au composé étudié et donne un aperçu sur le concept expérimental des mesures de pression non hydrostatiques. Le chapitre suivant (2), couvrira et présentera le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Nous avons porté notre attention sur trois méthodes, la méthode de l'atome dans une molécule (AIM) [8], la méthode d'analyse de la fonction de localisation électronique (ELF) [9] et finalement la méthode d'analyse de la liaison non covalente (NCI)[10, 11]. Le chapitre (3) s'intéressera aux résultats et leurs analyses, il est structuré de façon pédagogique. A chaque fois le modèle théorique adéquat est illustré et cela dans un souci de faciliter la compréhension du travail au lecteur. Une analyse des propriétés structurales et dynamiques des *polytypes* du carbure de silicium est des propriétés électroniques sont aussi misent en œuvre. Ensuite, l'effet de la pression hydrostatique et non hydrostatique pour plusieurs directions est étudié et revu d'une manière microscopique. Ce travail ne présente nullement une contribution prédictive mais un apport purement phénoménologique. Donc, la description physique des résultats sera abordée d'une manière très approfondie. Ainsi, nous découvrirons ce qu'une analyse topologique des liaisons covalentes et non covalentes peut fournir comme nouvelles informations au phénomène de la métallisation du composé 3C-SiC.

Nous verrons en conclusion (4), que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de la transition de phase re-constructive du SiC et son mécanisme, qui peut aussi être revue d'une manière microscopique.

# Bibliography

- [1] R. J. Nelmes y M. I. McMahon. Academic, New York, 1998.
- [2] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R. J. Needs. *Rev. Mod. Phys.* **75**, (2003) 863.
- [3] A. Martín Pendás, J. M. Recio, E. Francisco, V. Luaña. *Phys Rev . B.* **56** , (1997) 3010.
- [4] A. R. Oganov y S. Ono. *Nature*, **430**, (2004) 445
- [5] M. Gatti. *Z. Kristallogr*, **220**, (2005) 399
- [6] P. w. Bridgman, *Physics of High Pressure*, G. Bell and Sons, Ltd., London .(1949)
- [7] R.E. Peierls. *Ann. Phys. Leipzig* **4**, (1930) 121.
- [8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. (Oxford: Oxford University Press, (1990))
- [9] A. D. Becke , K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990) 5397
- [10] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, *Revealing noncovalent interactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, (2010) 6498–6506.
- [11] J. Contreras-García, W. Yang, E.R. Johnson, *J. Phys. Chem. A.* **115**, (2011) 12983–12990.

# Chapter 1

## Avant propos

**D**EPUIS vingt ans, un important développement dans le domaine de la physique du solide a été permis grâce à la technologie des enclumes de diamant (DAC comme Diamond Anvil Cell) ainsi qu'aux expériences d'onde de choc. Il est cependant important de faire remarquer au lecteur que les expériences réalisées à de telles pressions se font dans des volumes extrêmement petits ( $< 10^3 \text{ mm}^3$ ) avec des gradients de pression (et de température dans les expériences pression-température) élevés. Ces réserves ne jettent aucun doute sur les phénomènes parfaitement reproductibles observés, mais ne permettent pas de conclure avec certitude sur les étapes physico-chimiques suivies entre l'état initial et l'état final observé. C'est pourquoi la communauté scientifique s'intéresse actuellement à la fois à la conception de dispositifs permettant de réaliser des expériences sur de « gros » volumes ( $> 1 \text{ mm}^3$ ) et à une plus grande utilisation des techniques de choc. Deux grandes familles de dispositifs générateurs de pression se dégagent d'emblée : la cellule à enclume de diamant qui permet l'étude jusqu'à des pressions considérables (plusieurs centaines de GPa, autrement dit des pressions de l'ordre de celle régnant au centre de la Terre) d'échantillons de taille micrométrique, et les presses dites 'gros volume' qui pressurisent des échantillons de quelques  $\text{mm}^3$  à quelques  $\text{cm}^3$ , mais ne permettent d'atteindre au mieux "que" des pressions de quelques dizaines de GPa. Ces deux types d'appareillages diffèrent donc non seulement par la gamme de pression et le volume expérimental, mais aussi par le milieu transmetteur de pression utilisé : essentiellement solide pour les presses à gros volume, ce qui implique généralement des contraintes uni-axiales dont il faut tenir compte lors de

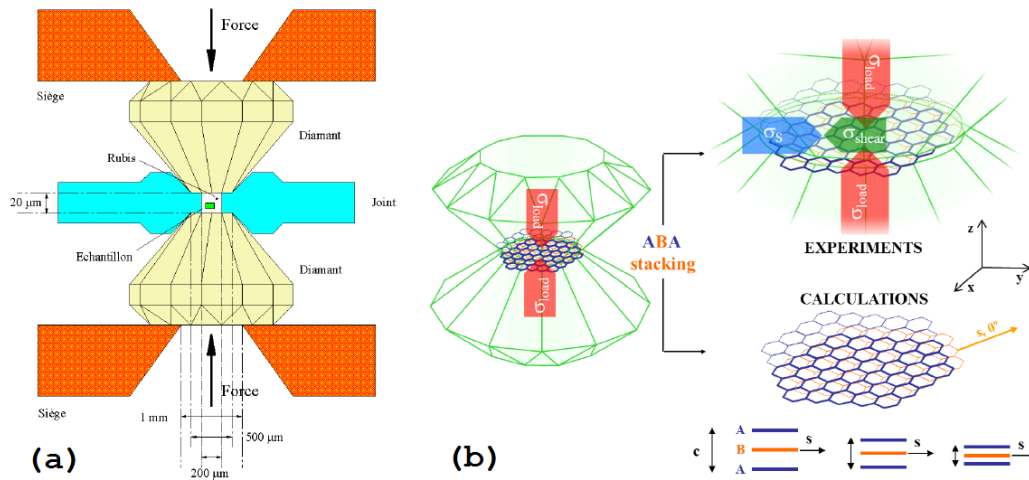


Figure 1.1: (a) Principe de fonctionnement de la cellule à enclumes de diamant, (b) les échantillons solides sont directement comprimés entre les deux enclumes culets de moissanite. Les composants de différentes contraintes agissant sur l'échantillon sont indiqués par des flèches avec une taille d'environ proportionnelle à leurs valeurs relatives.

l'analyse des données [1]. À l'inverse le milieu transmetteur de pression dans les cellules à enclume de diamant est souvent liquide, du moins à pression modérée, ce qui permet une compression hydrostatique de l'échantillon. Cette hydrostaticité disparaît cependant à haute pression lors de la transition liquide–solide du milieu transmetteur (la solidification du mélange éthanol méthanol autour de 10 GPa à température ambiante en est l'exemple classique).

### La cellule à enclume de diamant

La cellule à enclume (voir figure 1.1) de diamant (CED) est le dispositif le plus utilisé pour atteindre de très hautes pressions (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de GPa). Initialement conçue par Weir et al. [2], ce dispositif est composé de deux diamants épointés en vis à vis. L'un des diamants est fixé au bâti de la cellule, l'autre subit, sur le piston, une force appliquée par diverses méthodes à partir d'une membrane déformée par une pression de gaz dans le cas des cellules conçues au laboratoire. Un joint métallique percé en son

centre est placé entre les deux diamants. Le volume expérimental formé par ce trou et la face de compression des diamants permet le positionnement de l'échantillon, d'une jauge de pression et du milieu transmetteur de pression. Celui-ci est généralement gazeux (gaz rares) ou liquide (mélange éthanol-méthanol, huile siliconée) à l'ambiante. La pression dans le volume expérimental est mesurée à l'aide de billes de rubis placées au plus près de l'échantillon. L'évolution d'une raie de fluorescence du rubis est bien connue sous pression [3] et constitue un standard permettant la mesure de la pression avec une précision de l'ordre de quelques pourcents à 30 GPa. La gamme de pression accessible avec une CED dépend du volume expérimental et de la taille des diamants utilisés (ainsi que de leur géométrie). Si la gamme de pression courante d'une CED est de 100 GPa, de nombreux développements techniques ont permis d'atteindre 400 GPa. L'un des avantages de la CED est de pouvoir réaliser de très nombreux types d'expériences, allant de la diffusion de la lumière (Infrarouge, Raman, Brillouin) à l'absorption optique, la diffraction X, l'absorption X, le Mössbauer et à des mesures de conductibilité électrique grâce à la transparence des diamants de l'infrarouge aux rayons X. La limitation vient surtout de la taille micrométrique de l'échantillon. Il faut aussi noter qu'un des atouts, et non des moindres, de ce type de dispositifs est son faible encombrement et sa légèreté ( $< 1$  kg).

Les cellules multi-enclumes ont été développées dans les années cinquante. Dans ces systèmes, la pression est générée par plusieurs enclumes mobiles mues par des vérins comprimant le volume expérimental dans différentes directions. Les milieux transmetteurs de pression sont solides. Le plus souvent l'échantillon est confiné dans un joint en bore ou en pyrophyllite, plus rarement dans une capsule en cuivre – béryllium ou dans du plomb. Le volume expérimental est beaucoup plus grand que dans les CED de l'ordre de quelques  $\text{mm}^3$ . Ce volume autorise la réalisation de montages expérimentaux complexes permettant l'introduction de fours tubulaires internes et de thermocouples, nécessaires à toute étude précise à haute pression et température. Les pressions maximales obtenues avec de telles presses sont de l'ordre de 15 GPa si un thermocouple est utilisé et de 30 GPa si le dispositif n'en possède pas (néanmoins de récents développements ont permis d'atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa).

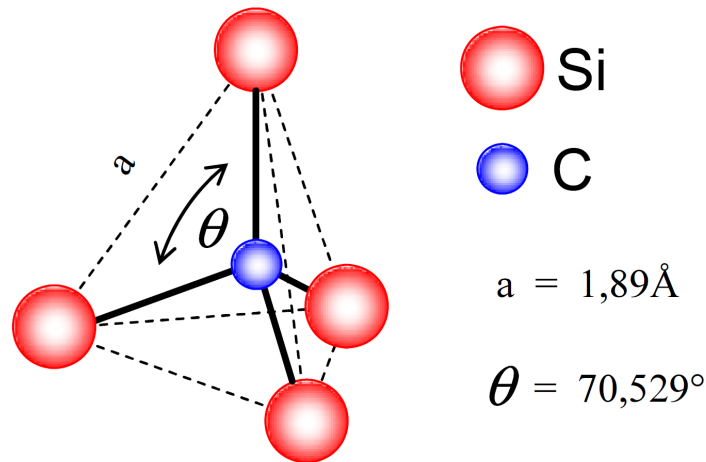


Figure 1.2: Environnement tétraédrique d'un atome de carbone entouré de ses plus proches voisins

### 1.0.1 État de l'art sur le Carbure de silicium

Les semi-conducteurs à large bande interdite ont suscité un grand intérêt à partir des années 1980. Leurs caractéristiques uniques les rendent très attractifs pour des utilisations requérant des températures importantes, de fortes puissances ou encore des fréquences élevées pour lesquelles l'atome Si est inopérant. Parmi ceux-ci, le carbure de silicium (SiC) constitue un matériau de choix car ses propriétés remarquables mettant en exergue une mobilité électronique et un champ de claquage considérables, associées à une vitesse de dérive électronique conséquente [1] le destinent tout naturellement au domaine de la microélectronique [2]. Si l'on considère, par ailleurs, sa faible section efficace d'interaction avec les neutrons, son infime propension à l'activation sous flux neutronique et sa conductivité thermique élevée, SiC devrait également convenir pour des usages dans l'industrie électronucléaire. Il pourrait ainsi servir comme composant de structure des futurs réacteurs à fusion [3] et comme enrobant du combustible dans les réacteurs 'à fission de quatrième génération [4].

L'appellation SiC est un nom générique recouvrant toutes les formes stœchiométriques connues de carbone et de silicium cristallisant en phase solide. En parlant de SiC, on

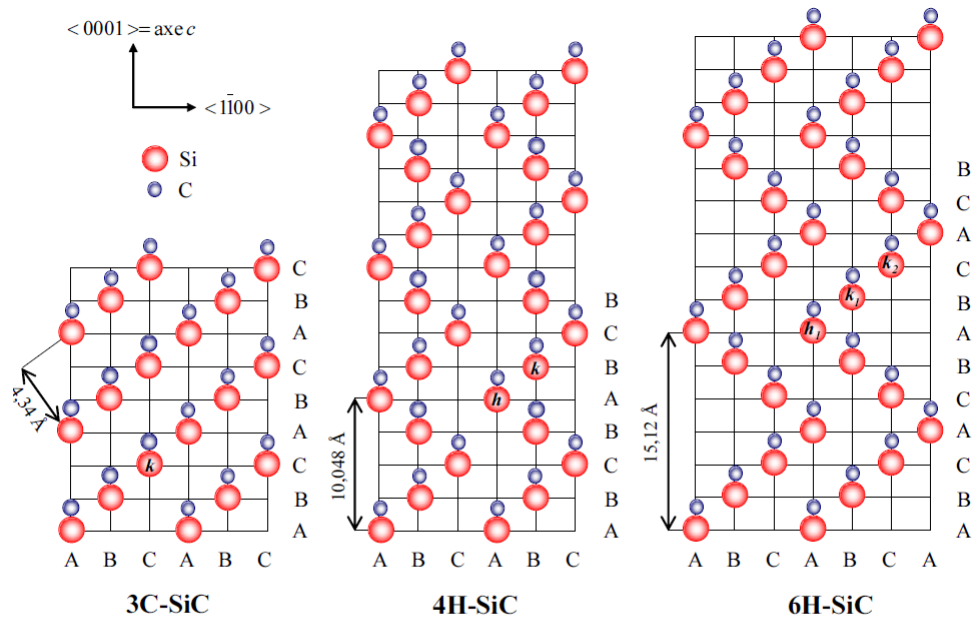


Figure 1.3: Représentation dans le plan  $(11\bar{2}0)$  du motif de base des polytypes 3C, 4H et 6H-SiC

ne fait donc pas référence à une forme cristallographique unique parfaitement identifiée comme pour le silicium (Si) ou l'arsenic de gallium (GaAs) mais à une famille de cristaux : ils sont tous différents mais partagent cependant certaines propriétés physiques fondamentales. Cette multitude de structures constitue l'ensemble des variétés allotropiques ou polytypes recensés de SiC. La littérature en rapporte aujourd'hui près de 200 se répartissant dans les géométries cubique, hexagonales et rhomboédriques [8]. Quelle que soit la variété allotropique, chaque atome de silicium se lie à 4 atomes de carbone selon des liaisons  $sp^3$  pour former des tétraèdres au sein desquels un atome de carbone est entouré de 4 atomes de silicium (figure. 3.1). L'environnement des atomes vis à vis de leurs premiers voisins est donc identique dans toute la structure cristalline de SiC. Les tétraèdres sont arrangés de telle sorte que les atomes se situent dans des plans parallèles contenant des nœuds d'hexagones réguliers. Les polytypes différents alors seulement par une séquence et une période d'empilement de ces plans ou bicouches silicium-carbone. En notation de Ramsdell [9], on nomme le polytype  $nX$ -SiC où  $n$  désigne la période élémentaire constituant le cristal et X la structure cristallographique : C pour cubique, H pour hexagonale et R pour rhomboédrique. L'unique forme cubique, aussi appelée  $\beta$ , est à faces centrées. Les phases rhomboédriques et hexagonales sont regroupées sous le nom générique  $\alpha$ . La structure du polytype 2H est de type wurtzite tandis que celle de 3C-SiC tient à celui de la blende de zinc. Les autres variétés cristallines mêlent les structures précitées, les plus populaires étant 4H et 6H-SiC. La représentation dans le plan  $(11\bar{2}0)$ , perpendiculaire au plan des bicouches (figure 3.2), permet de visualiser aisément les trois types de position des atomes Si et C notés arbitrairement A, B et C pour quelques polytypes parmi les plus courants. Elle est très usitée car elle schématise précisément les séquences de superposition de chacun d'eux.

Une autre notation, celle de Jagodzinski [10], caractérise la séquence d'empilement par l'environnement hexagonal ( $h$ ) ou cubique ( $k$ ) des atomes. Comme mentionné plus haut, la sphère de coordinence délimitée par les atomes plus proches voisins de Si et C est identique en site hexagonal ou cubique. Par contre, l'environnement formé par les atomes seconds voisins, ou au-delà, peut être différent. Ainsi, dans 6H-SiC, il existe un site hexagonal et deux sites cubiques notés  $k_1$  et  $k_2$ . En principe, une correspondance entre les variétés allotropiques et le nombre de sites non équivalents peut être établie (Tab.1.1). A partir



de la nomenclature proposée par Jagodzinski, il est possible de calculer le pourcentage d'hexagonalité. Une relation linéaire le lie, effectivement, à la valeur de bande interdite (gap) [11] de sorte que 0, 33, 40, 50 et 100 % soit respectivement affectés à 3C, 6H, 15R, 4H et 2H-SiC1. Ainsi, par exemple, dans 6H-SiC, 33 % des atomes Si et C sont dans des sites hexagonaux et 66 % dans des sites cubiques.

Table 1.1: Notations et hexagonalité des polytypes de SiC avec leur nombre correspondant de sites non équivalents.

Notation de Ramsdell	Notation ABC	Notation de Jagodzinski	Hexagonalité (%)	Nombre de sites non équivalents
3C	ABC	k	0	1
2H	AB	h	100	1
4H	ABCB	hk	50	2
6H	ABCACB	hkk	33	3

# Bibliography

- [1] A.K. Singh, G.C. Kennedy, *Journal of Applied Physics*, **45**, (1974) 4686.
- [2] C. E Weir, E. R. Lippincott, A. Valkenburg et E. N. Butting, *J. of Research, National Bureau of Standards* **63A**, (1959) 55 .
- [3] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnar, *Journal Applied Physics*.**46** ,(1975) 2774.
- [4] G. L. Harris. *Properties of Silicon Carbide*. EMIS Datareviews Series, **13**, (1995).
- [5] W. Bolse. *Nucl. Inst. and Methods Phys. Res. B*, **148** (1999), p. 83.
- [6] G. R. Hopkins and R. J. Price. *Nucl. Eng. Des.*, **111**, (1985).
- [7] B. G. Kim, Y. Choi, J. W. Lee, D. S. Sohn, and G. M. Kim. *J. Nucl. Mater*, **281**,(2000), p. 163.
- [8] W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, S. N. Rashkeev, and B. Segall. *Phys. Stat. Sol B*, **202** (1997), p. 5.
- [9] L. S. Ramsdell. *Am. Mineralogist*, **32**, (1947), p. 64.
- [10] H. Jagodzinski. *Acta. Cryst*, **2**, (1949), p. 201.
- [11] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, and L. Patrick. *Phys. Rev.*, **133**, (1964), p. A1163

## Chapter 2

# Concepts théoriques de l'analyse de la densité électronique

LA notion de la fonction de localisation électronique ELF [1] est probablement l'une des questions qui a attirée le plus de controverse. Ceci est dû en raison de sa définition originale, qui présente le gaz d'électrons homogène comme une référence de base. Ceci est non seulement un problème épistémologique, mais conduit également à des incohérences dans la plage de sa définition. Cette section sera consacrée donc à approfondir ces définitions et revoir les solutions de rechange proposée au cours des années pour expliquer l'efficacité indéniable de cette fonction. On sait maintenant que le rapport de succès de l'ELF est proportionnel à la courbure du trou intensif au niveau de Fermi HF, ce qui signifie son indépendance de la charge locale. Un raisonnement similaire conduit à la formule reflétant de la répulsion intensive de Savin-Pauli. Dans l'étude des états électroniques de distributions fixes de systèmes à plusieurs électrons ; les interactions entre électrons sont plutôt régies pas des paires d'électrons. La fonction d'état du système a beaucoup plus d'informations à partir de laquelle il est nécessaire de la calculer via des opérateurs. Une fonction d'onde sur une ou deux dimensions est suffisante pour traiter l'information nécessaire pour calculer ces valeurs attendues.

## 2.1 Bref aperçu sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En chimie, on décrit un état stationnaire d'un système isolé (atome ou molécule) de  $M$  noyaux et  $N$  électrons par une fonction d'onde continue et dérivable en tout point. Est fonction propre de l'équation déterministe de Schrödinger indépendante du temps. L'approche la plus répandue pour le cas des systèmes cristallins comme le SiC est l'approche DFT dite Théorème de la Fonctionnelle de la Densité [2, 3]. L'idée fondatrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité considère que les propriétés du système étudié, notamment son énergie totale à l'état fondamental, ne dépendent que de cette densité, par le biais d'une fonctionnelle. Cette fonctionnelle est orientée par le système étudié: nombre et nature des atomes, géométrie, symétries. On constate alors qu'il est impossible d'évaluer les erreurs de calculs sans avoir recours à une comparaison avec d'autres méthodes théoriques ou avec l'expérience. De même, le choix de la DFT par rapport aux autres méthodes dites de type Hartree-Fock reste très important et est basé sur la nature des systèmes étudiés. L'allègement calculatoire apporté par la DFT fut la cause de son succès depuis les années 1970 en physique du solide où les systèmes étudiés comportent souvent un nombre d'atomes qui ne permettaient pas le recours aux méthodes *ab initio* précédemment citées. Par contre, en chimie quantique, il a fallu attendre les années 1990 pour que des approximations plus raffinées rendent la DFT suffisamment précise. Nous avons choisi de ne pas s'approfondir dans la présentation de cette méthode puisque seule l'analyse de la fonction électronique nous intéresse.

Cependant, initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons contribuent à sa popularité quant aux applications chimiques :

- La DFT inclut dans son formalisme une grande partie de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins contraignantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires

de plus grande taille.

- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock qui expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), les méthodes DFT font apparaître l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$  qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à  $3N$  variables dans lequel est définie la fonction d'onde. A la différence de la fonction d'onde, la densité électronique constitue une observable et donc elle est apte à la détermination complète des propriétés de systèmes poly électroniques ; c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. C'est à Hohenberg et Kohn [2, 3] que nous devons la proposition d'un formalisme exact exempt de toute approximation énoncée sous la forme de deux théorèmes.

## 2.2 Analyse de la fonction d'onde électronique

La tentative théorique, depuis quelques années, de retrouver l'identité de la liaison chimique issue de la vision traditionnelle de Lewis a conduit à la recherche de fonctions de localisation des électrons. Associées à l'analyse topologique, ces fonctions représentent un outil puissant de description de la liaison. Nous nous proposons à présent, de décrire les techniques d'analyse de la fonction d'onde électronique ; de la localisation orbitalaire aux fonctions de localisation.

### Propriétés de la fonction d'onde électronique exacte

Pour décrire les propriétés de liaison, il nous apparaît indispensable dans un premier temps, de caractériser le comportement de la fonction d'onde électronique exacte. A ce titre, le

formalisme des matrices densité réduites semble parfaitement adapté à cet objectif et reste incontournable.

Nous pouvons redéfinir la densité électronique  $\rho$  par le formalisme de la matrice densité réduite d'ordre 1 :

$$\gamma(x_1; x'_1) = \frac{1}{(N-1)!} \int \Gamma^N(x_1, x_2, \dots, x_N; x'_1; x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.1)$$

avec

$$\Gamma^N(x_1, x_2, \dots, x_N; x_2, \dots, x_N) = \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi(x'_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.2)$$

$\Gamma^N(x_1, x_2, \dots, x_N; x_2, \dots, x_N)$  est la matrice densité d'ordre N du système.  $\rho$  est définie comme la trace intégrée sur le spin  $\gamma(x_1; x'_1)$

$$\rho(r) = \int_{R^3} \gamma(x; x') d\sigma = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad (2.3)$$

Où  $\rho^\alpha(r)$  et  $\rho^\beta(r)$  sont les deux contributions de spin 1/2 et  $-1/2$  de spin donc la probabilité de trouver un électron en  $r$  indépendamment de son spin.

**Trou de Coulomb et de Fermi** La matrice densité réduite d'ordre 2 notée  $\pi(x_1, x_2, x'_1, x'_2)$  représente la densité de probabilité de trouver deux électrons quelconques en  $r_1$  et  $r_2$  tel que:

$$\pi(x_1, x_2, x'_1, x'_2) = \frac{1}{(N-2)!} N \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi(x'_1, x'_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (2.4)$$

L'intégration sur le spin de  $\gamma(x_1; x_2)$  aboutit à la densité électronique qui s'exprime par une somme des contributions  $\alpha$  et  $\beta$ . De manière similaire, l'intégration sur le spin de  $\pi(x_1, x_2; x_1, x_2)$  conduit, après séparations en différentes contributions de spin :

$$\pi(r_1, r_2) = \pi^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) + \pi^{\alpha\beta}(r_1, r_2) + \pi^{\beta\alpha}(r_1, r_2) + \pi^{\beta\beta}(r_1, r_2) \quad (2.5)$$

$\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$  représente la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  en  $r_1$  et simultanément un électron de même spin en  $r_2$  ( $\sigma = \alpha$  ou  $\beta$ ). Dans ce formalisme, la densité du trou de Fermi  $f^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$  est définie par la différence entre la probabilité conditionnelle ( $p_{cond}^{\sigma\sigma}$ ) de trouver un électron en  $r_2$  sachant qu'un électron de même spin est en  $r_1$  et la densité de probabilité de trouver un électron de spin identique en  $r_1$  ( $\rho^\sigma(r_1)$ ) :

$$\rho^\sigma(r_1)f^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = p_{cond}^{\sigma\sigma} - \rho^\sigma(r_1) \text{ avec} \quad (2.6)$$

$$f^{\sigma\sigma}(r_1; r_2) = \frac{p_{cond}^{\sigma\sigma}}{\rho^\sigma(r_1)} - 1 \text{ si } p_{cond}^{\sigma\sigma} = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^\sigma(r_2)} \quad (2.7)$$

On intègre alors comme  $\int \rho^\sigma(r_1)f^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)dx_1 = -1$ . Il semble que la fonction  $f^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$  puisse identifier les régions où la répulsion de Pauli est importante. Ainsi, une fonction locale qui pourrait mesurer le trou de Fermi serait indicatrice de la liaison. De même, on définit la densité du trou de Coulomb comme :

$$\rho^{\sigma_1}(r_1)f^{\sigma_1\sigma_2}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma_1\sigma_2}(r_1, r_2)}{\rho^{\sigma_2}(r_2)} - \rho^{\sigma_1}(r_1) \quad (2.8)$$

$$\int \rho^{\sigma_1}(r_1)f^{\sigma_1\sigma_2}(r_1, r_2)dr_1 = 0 \quad (2.9)$$

## Les fonctions de localisation

Face aux difficultés pour appréhender la liaison chimique dans un système moléculaire et face aux divers problèmes de calcul des propriétés de liaison, localiser les électrons dans la molécule est devenu une nécessité et sous-tend un désir d'unification du concept de liaison devant "le manque de scientificité du concept de liaison" souligné par R. Thom [4]. Depuis quelques décennies, des fonctions de localisation - en accord avec les postulats quantiques - furent proposées pour tenter de donner un socle solide et mathématique rigoureux à la



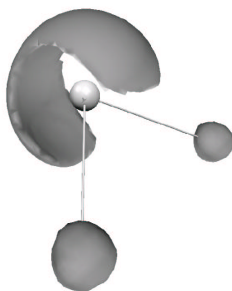


Figure 2.1: Représentation tridimensionnelle du laplacien de la densité ( $L=-0.7$ ) pour  $H_2O$

liaison chimique.

**La densité électronique et son laplacien** La fonction de localisation la plus immédiate est celle de la densité électronique  $\rho(r)$ . Bader a développé l'analyse de  $\rho(r)$  [5, 2, 7] qui reste incontournable pour la compréhension des processus de liaisons moléculaires. Le problème réside dans le fait que la densité est essentiellement forte sur les atomes et ne permet pas de localiser les liaisons ou les paires libres. Pour remédier à ce problème, Bader a proposé l'exploitation de la densité défini comme

$$L = \nabla^2(\rho) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (2.10)$$

Les exemples suivants 2.1 et 2.2 illustrent l'évolution de  $\rho(r)$  et son laplacien pour les molécules d'eau et acétylène. En faite, le laplacien est un indicateur local de la perte ou de la concentration de densité ("Valence Shell Charge Concentration" ou VSCC). Les zones de concentration de charge sont définies quand  $L$  est négatif et les zones de déplétion de charge pour  $L$  positif. Les zones de VSCC correspondent généralement aux différents domaines prédits par le modèle de VSEPR. Alors que la densité ne présente que des maxima aux positions nucléaires, le laplacien de la densité dévoile la structure en couches des atomes et révèle clairement les zones de liaisons et les paires libres pour les molécules. Dans l'exemple de l'acétylène (Fig. 2.2), les zones de concentrations de charge (VSCC

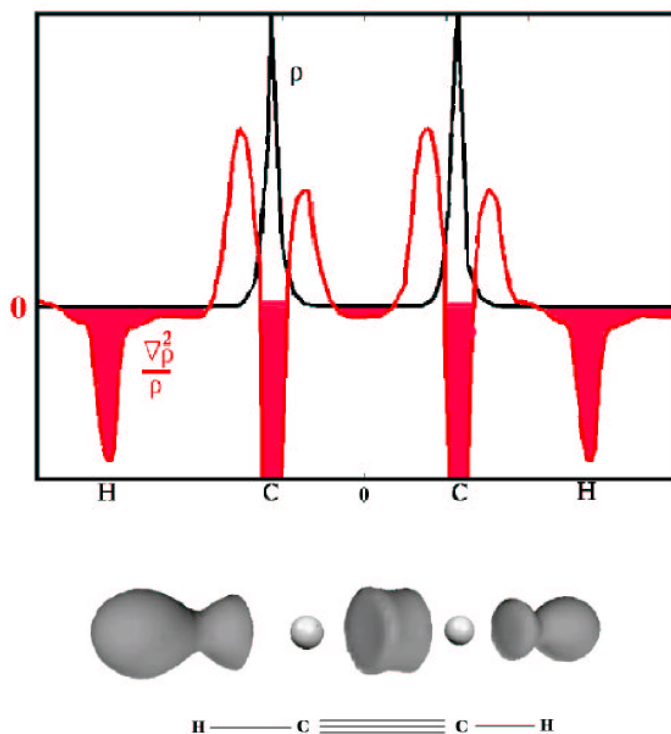


Figure 2.2: En haut, représentation de la densité  $\rho$  (noir) et de la quantité  $\frac{\nabla^2\rho}{\rho}$  (rouge) pour la molécule acétylène. En bas, représentation tridimensionnelle  $\nabla^2\rho$  pour  $C_2H_2$  ( $L = -0.5$ ).

en rouge) correspondent aux minima négatifs, c'est à dire aux zones proches des noyaux atomiques C et H et aux zones de liaisons C-H et C-C. De même, la figure 2.1 est une représentation tridimensionnelle du laplacien de  $H_2O$  qui identifie nettement les paires libres de l'oxygène. La position de ces paires est conforme au modèle VSEPR qui prédit une distribution des paires électroniques (paires liantes (O-H) et doublets libres de l'oxygène) proche d'un tétraèdre.

Bien que  $\nabla^2\rho(r)$  donne une bonne analyse des structures moléculaires dans la plupart des cas, la grande amplitude des extremum rend difficile son étude. Par exemple les trois couches L, M, N de l'atome de Zinc sont décrites respectivement par trois minima du

laplacien de valeurs respectives de  $-172 \times 10^6$ ,  $-10^8$  et  $-73.2$  en u.a. De plus, certaines couches disparaissent pour un bon nombre d'atomes lourds. Enfin, des systèmes comme  $H_2^+$  ne montrent pas de concentration de charge dans la zone de liaison entre les deux hydrogènes. Le comportement du laplacien de la densité est dans ce cas similaire à la densité électronique, c'est à dire qu'il présente un seul maximum par noyau. Devant ces critiques, la nécessité de trouver une autre fonction locale pour décrire la liaison s'impose.

### La fonction de Luken et Culberson

Luken et Culberson définissent une fonction  $F(r)$  [8] pour représenter l'appariement électronique qui décrit la mobilité du trou de Fermi. Dans un système à couche fermée,  $F(r)$  exprime par :

$$F(r) = \frac{2}{\rho(r)} \sum_i |\nabla\phi(i)|^2 - \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{2\rho(r)^2} \quad (2.11)$$

où les  $\phi(i)$  sont les spin-orbitales. D'autre part, la fonction  $F(r)$  est référencée par le gaz homogène d'électrons tel que :

$$F_0(r) = \left(\frac{3\pi}{4}\right) \rho^{\frac{2}{3}}(r) \quad (2.12)$$

Dans les régions où  $[F(r) - F_0(r)]$  est négative, la probabilité de trouver deux électrons de même spin est faible. Ces régions sont donc les zones de localisation de l'appariement électronique entre spin anti-parallèles ou d'électrons célibataires. Cette fonction représente une première tentative de caractérisation de la liaison à travers la position du trou de Fermi.

### La fonction ELF

En 1990, Becke et Edgecombe [9, 1, 48] proposent la fonction de localisation ELF ("Electron Localization Function", notée  $\eta$ ) 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  $r_1$ .

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^\sigma(r_2)} \quad (2.13)$$

Suivant le principe de Pauli,  $p_{cond}^\sigma(r_1, r_2)$  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 spinorbitales  $\phi_i$ , au voisinage de l'électron de référence, le laplacien peut s'écrire comme

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(r) = D^\sigma(r) = T_s^\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(r)^\sigma|^2}{\rho(r)^\sigma} \quad (2.14)$$

avec

$$T_s^\sigma = \sum_{i=1}^{\sigma} |\nabla\phi(x_i)|^2 \quad (2.15)$$

où  $T_s^\sigma$  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  $D^\sigma(r)$  les électrons de même spin sont proches spatialement et pour de faibles valeurs ils restent éloignés (répulsion de Pauli). A. Savin et al. [11] ont proposé de réinterpréter  $D^\sigma(r)$  en terme d'excès d'énergie cinétique locale causée par la répulsion de Pauli. Ainsi,

$$D^\sigma(r) = T_s^\sigma - T_W^\sigma[\rho] \quad (2.16)$$

où  $T_W^\sigma[\rho]$  est la fonctionnelle de von Weizsäcker [12] qui décrit un système de densité identique au Kohn-Sham mais sans répulsion de Pauli. Par cette définition, la quantité  $D^\sigma(r)$  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,  $D^\sigma(r)$  (pour le modèle du gaz homogène) s'écrit :

$$D_0^\sigma(r) = T_{s^\sigma} = C_f \cdot (2\rho^\sigma)^{\frac{5}{3}} = cte \text{ avec } C_f = 2.871u.a \quad (2.17)$$

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

$$D^\alpha(r) = T_s^\alpha - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(r)^\alpha|^2}{\rho(r)^\alpha} = T_s^\alpha - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.18)$$

$$\text{et } D^\beta(r) = T_s^\beta - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.19)$$

Par conséquent pour un système couche fermée :

$$D_s = 2D^\alpha(r) = 2D^\beta(r) = T_s - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho} (r) \quad (2.20)$$

avec

$$T_s = \sum_{i=1}^N |\nabla\phi(xi)|^2 = T_s^\alpha + T_s^\beta \text{ et } D_0 = C_f \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2.21)$$

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

$$\eta = \left[ 1 + \left( \frac{D_s(r)}{D_0(r)} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.22)$$

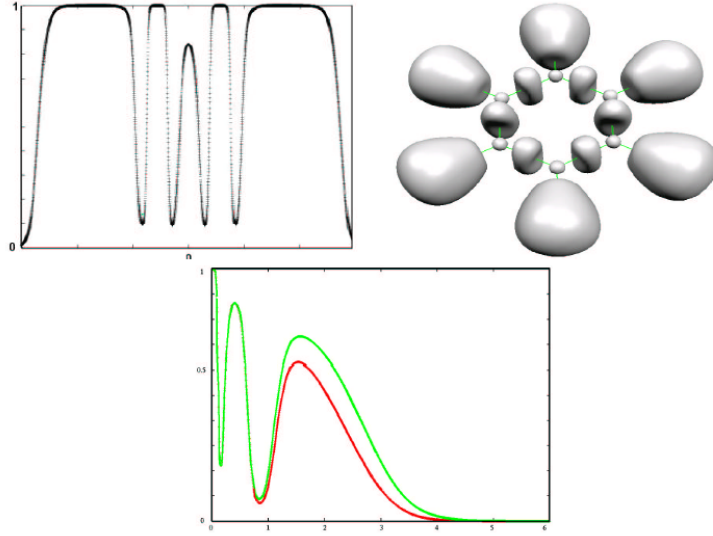


Figure 2.3: Évolution de ELF (couche fermée, eq. 2.22) suivant l'axe moléculaire pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (en haut, à gauche). Isosurface de la fonction ( $\eta=0.8$ ) (en haut, à droite) pour la molécule de benzène. En bas, profil de l'état fondamental (<sup>2</sup>D) de l'atome de Chlore (Z=17), en vert la relation couche ouverte (eq. 2.23) et en rouge la relation standard (eq. 2.22) de ELF.

La valeur  $\eta = \frac{1}{2}$  correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 (répulsion de Pauli minimale associée à une énergie cinétique faible) est indicatrice des régions de présence des paires ou des cœur atomique (fort appariement) et une faible valeur indique plutôt les régions situées entre les paires. Kohout et Savin ont proposé [52] une expression de  $\eta$  pour les systèmes à spin polarisés ( $\rho^\alpha \neq \rho^\beta$ ) (cas fréquent avec les complexes métalliques) qui s'écrit :

$$\eta = \left[ 1 + \frac{\left( T_s - \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla\rho^\alpha(r)|^2}{\rho^\alpha(r)} + \frac{|\nabla\rho^\beta(r)|^2}{\rho^\beta(r)} \right)^2 \right)}{C_f [2(\rho^\alpha + \rho^\beta)]^{5/3}} \right] \quad (2.23)$$

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 (fig. 2.3). Pour la molécule de benzène, les régions d'appariement se trouvent logiquement aux noyaux de carbone et d'hydrogène mais aussi dans les régions de présence supposée des liaisons C–C. Les liaisons C–C de la molécule de benzène apparaissent comme équivalente. 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 deux relations de la fonction ELF (standard (eq. 2.22) et spin polarisé (eq. 2.23) 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 se soit pour les couches fermées ou ouvertes [14, 15].

**La fonction de localisation  $C_\pi(r)$**  Traditionnellement, la liaison est associée à la notion de paire qui comme nous l'avons vu, se rattache à la définition du trou de Fermi. Récemment B. Silvi [16] a proposé une approche de la liaison chimique basée sur les densités de paires. En effet, l'intégration sur le spin de l'élément diagonal de la matrice densité d'ordre 2 conduit aux quatre contributions de densité de paires suivantes l'équation 2.5 :

$$\pi(r_1, r_2) = \pi^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) + \pi^{\alpha\beta}(r_1, r_2) + \pi^{\beta\alpha}(r_1, r_2) + \pi^{\beta\beta}(r_1, r_2) \quad (2.24)$$

Chaque contribution représente la densité de probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma_1$  en  $r_1$  et simultanément un électron de spin  $\sigma_2$  en  $r_2$  ( $r_2(\pi^{\sigma\sigma}(r, r) = 0)$ ). L'intégration des densités de paires conduit à la séparation en deux contributions de spin parallèle  $N_{\parallel}(r)$  de spin antiparallèle  $N_{\perp}(r)$  définies comme

$$N_{\parallel}(r) = \int_v \int_v \pi^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 + \int_v \int_v \pi^{\beta\beta}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.25)$$

$$N_{\perp}(r) = \int_v \int_v \pi^{\alpha\beta}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 + \int_v \int_v \pi^{\beta\alpha}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.26)$$

$$N(r) = \int_v \int_v \pi(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = N_{\parallel}(r) + N_{\perp} = \int_v \rho(r_1) dr_1 \quad (2.27)$$

Ces relations définissent les deux fonctions de paires :

$$D_a(r) = \frac{N_{\parallel}}{N_{\perp}} \text{ et } D(r) = \frac{N_{\parallel}}{N_{\perp}^0} = 2 \frac{N_{\parallel}}{N^2} \quad (2.28)$$

$$\text{avec } N_{\perp}^0 = \frac{1}{2} \int_V \rho(r_1) dr_1 \int_V \rho(r_2) dr_2 = \frac{1}{2} N^2(r) \quad (2.29)$$

Ces deux fonctions tendent vers zéro dans les régions d'appariement, et dans le cas général, représentent le rapport de la concentration de paires parallèles vis à vis de la concentration de spin antiparallèles ( $D_a$ ) ou le rapport de la concentration de paires parallèles vis à vis d'une paire où les électrons sont indépendants pour ( $D$ ). Dans l'approximation des électrons indépendants (HF ou KS), les densités de paires  $\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)$  sont proportionnelles à  $|r_2 - r_1|$ , tandis que  $\pi^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2)$  est indépendant de  $|r_2 - r_1|$ . En conséquence,  $N_{\parallel}(r)$  est homogène à  $L^8$  ( $L$  une distance), et  $N_{\perp}(r)$  homogène à  $L^6$ . Les fonctions  $D(r)$  sont homogènes à  $L^2$ . La recherche d'une fonction  $c_{\pi}(r)$  d'appariement indépendante de  $L$  est telle que :

$$c_{\pi}(r) = N^{-\frac{2}{3}} D(r) \text{ indépendante du volume } V(r) \quad (2.30)$$

$c_{\pi}(r)$  décrit alors l'appariement local des électrons.

**Forme approchée de  $c_{\pi}$  et fonction ELF** La forme approchée de  $c_{\pi}(r)$  dans un volume cubique  $a^3$  de côté  $a$ , permet de d'écrire suivant un développement de Taylor autour du point de référence  $r_1$  :

$$\pi^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2)_{r_2 \rightarrow r_1} = \rho^{\sigma}(r) \rho^{\sigma'}(r) \quad (2.31)$$

$$\pi^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2)_{r_2 \rightarrow r_1} = \frac{1}{2} \rho^{\sigma}(r) \left[ \frac{\partial^2 p_{cond}^{\sigma\sigma}}{\partial x_2^2} (x_2 - x_1)^2 + \frac{\partial^2 p_{cond}^{\sigma\sigma}}{\partial y_2^2} (y_2 - y_1)^2 + \frac{\partial^2 p_{cond}^{\sigma\sigma}}{\partial z_2^2} (z_2 - z_1)^2 \right] \quad (2.32)$$

$$\text{avec } p_{cond}^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2)}{\rho^{\sigma}(r)} \text{ et } N(r) = a \cdot \rho^{\sigma}(r) \quad (2.33)$$

En intégrant les densités de paires dans le volume cubique  $-\frac{a}{2} \leq x, y, z \leq \frac{a}{2}$ , on obtient



finalement

$$c_{\pi}(r) = N(r)^{\frac{-2}{3}} D(r) \text{ avec } D(r) \simeq \frac{[\rho^{\alpha}(r)\nabla^2 p_{cond}^{\sigma\sigma} + \rho^{\beta}(r)\nabla^2 p_{cond}^{\beta\beta}]}{3\rho^{\frac{8}{3}}(r)} \quad (2.34)$$

Afin de comparer la fonction ELF avec la fonction  $c_{\pi}$ , on définit la fonction  $\eta(r)_{\pi}$  bornée entre 0 et 1 tel que :

$$\eta(r)_{\pi} = [1 + c_{\pi}(r)^2]^{-1} \quad (2.35)$$

- L'ensemble des figures 2.5 nous conduit aux conclusions suivantes : La fonction  $c_{\pi}$  est un indicateur local d'appariement électronique. Cette fonction semble être un lien à l'instar de la fonction ELF entre l'approche purement mécanistique de la mécanique quantique et la vision traditionnelle de Lewis en chimie où la liaison est considérée comme un appariement d'électrons.
- La forme standard de la fonction ELF (couche fermée dans lequel tous les électrons son appariés) est en très bon accord avec la fonction  $c_{\pi}$  pour les quelques systèmes couches fermées étudiés.
- La relation de ELF établie pour les couches ouvertes donne des profils très proches de ceux obtenus avec la relation standard de ELF ainsi qu'avec ceux obtenus avec la fonction  $c_{\pi}$ . Ceci correspond à notre conclusion précédente (vis à vis de la relation (2.23) qui légitime l'emploi de la relation ELF standard (eq. 2.22) pour les systèmes couches ouvertes (comme les systèmes ioniques), cas très courant en chimie des métaux de transition.

**L'analyse topologique des fonctions de localisation** L'analyse topologique des fonctions locales est basée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients. Ce formalisme initié par H. Poincaré [17] est depuis plusieurs années présents dans de multiples domaines de la physique géométrique, mais son utilisation en chimie date de seulement une décennie. Richard Bader fut un pionnier dans ce domaine puisqu'il proposa le premier l'analyse

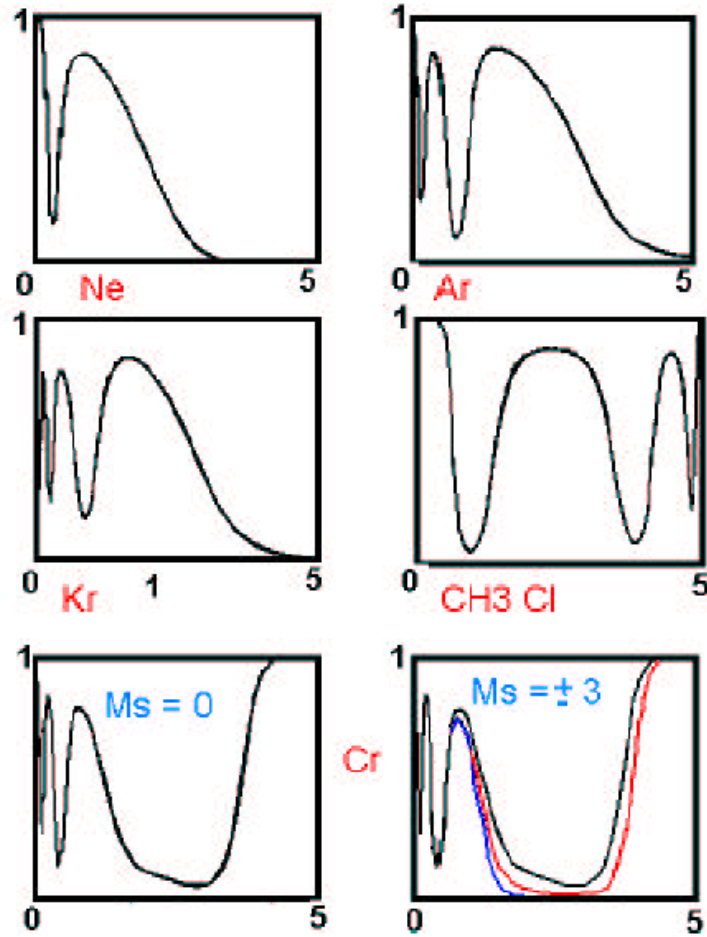


Figure 2.4: Comparaison entre la fonction de localisation  $h_p$  et la fonction ELF. Les profils  $h_p$  (eq. 2.35) et ELF standard (eq. 2.22) pour Ne, Ar, Kr, Cr ( $M_S = 0$ ) et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  se superposent. En bas, à droite, représentation des profils de  $\eta_\pi$  (eq. 2.35) (noir), ELF standard (eq. 2.22) (rouge) et ELF modifié (eq. 2.23) (Bleu) pour l'atome Cr avec  $M_S \pm 3$ .

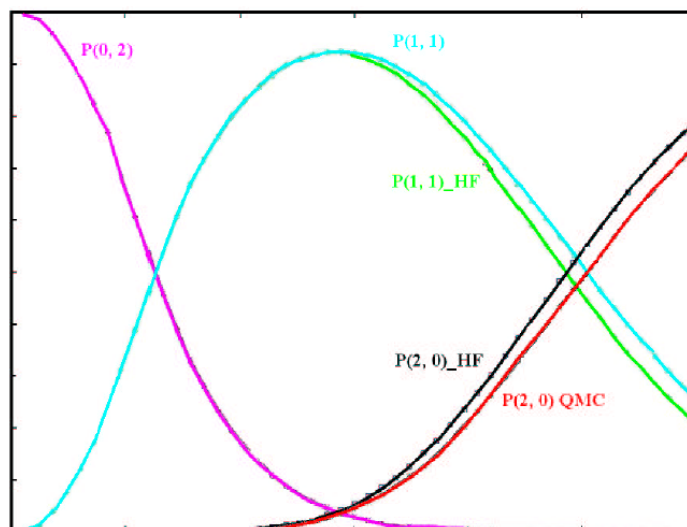


Figure 2.5: Représentation de la probabilité de trouver deux électrons dans la loge  $K[P(2,0)]$ , deux électrons dans la loge  $L[P(0,2)]$  ou un électron dans la loge  $K$  et un électron dans la loge  $L[P(1,1)]$  en fonction de la distance au noyau pour un atome d'Hélium dans son premier état excité triplet

topologique de la densité électronique. Un des atouts de ce formalisme est de partager les systèmes moléculaires en différents domaines [18] appelés bassins d'attracteurs selon des critères non empiriques qui s'appliquent à une fonction locale choisie selon les propriétés désirées. Par suite, la signification chimique des domaines est réalisée en relation avec le modèle VSEPR [48, 19, 20].

**L'approche de Daudel : la théorie des Loges** Déjà dans les années 1960, Raymond Daudel a proposé une approche révolutionnaire de partition de l'espace moléculaire avec la théorie des loges électroniques [21, 22, 23]. Une loge est un volume sphérique centré soit sur atome, soit pour les molécules entre deux atomes. Le centre de ces sphères est déterminé dans les zones où l'intuition du chimiste situe les électrons, c'est à dire autour des noyaux et entre les noyaux. Le rayon  $R$  de la loge est choisi pour que la probabilité de trouver un ou plusieurs électrons dans la loge soit maximale, les autres étant localisés à l'extérieur de celle ci. Aux rayons limites, ( $R \rightarrow 0$  et  $R \rightarrow \infty$ ), cette probabilité est

faible. Prenons l'exemple de l'atome d'hélium dans son premier état triplet (Fig. 2.5). La probabilité de ne trouver qu'un seul électron  $r_1$  dans la loge L centrée sur le noyau sachant que l'autre  $r_2$  est à l'extérieur, s'écrit

$$p = 2 \int_L dv_1 \int_{R^3-L} |\Psi(r_1, r_2)|^2 dv_2 \quad (2.36)$$

Cette probabilité présente un maximum de 0.93 pour un rayon  $R = 1.7a$ . Une loge de coeur est ainsi définie (baptisée loge K), l'espace complémentaire étant la loge L. Le graphe 2.5 représente trois quantités dans l'approximation Hartree -Fock et pour une fonction d'onde corrélée Monte Carlo Quantique [24]. La courbe  $P(2, 0)$  représente la probabilité conditionnelle de trouver 2 électrons dans la loge K et aucun dans la loge L. Cette probabilité est évidemment nulle pour  $R = 0$  et maximale pour  $R \rightarrow \infty$ . La probabilité  $P(0, 2)$  représente la probabilité de ne trouver aucun électron dans la loge K, les deux électrons se trouvant dans la loge L. Celle ci est évidemment nulle pour  $R = 0$ . La probabilité  $P(1, 1)$  représente la probabilité de trouver 1 électron dans la loge K et un autre dans la loge L. Cette probabilité passe par un maximum ( $P(1, 1) = 0.93$ ) et tend vers 0 en  $R = 0$  et  $R \rightarrow \infty$ . Ce maximum ( $R = 1.4a_0$ ) définit le rayon de la loge K et partage effectivement l'espace moléculaire en deux sous-espaces. L'influence de la corrélation entre les deux électrons se traduit par un décalage du maximum de  $P(1, 1)$  autour de  $R = 1.5a_0$ . De même, pour une molécule diatomique, on peut chercher la probabilité de trouver les électrons de coeur dans des loges centrées sur les noyaux, le reste de l'espace étant assigné à une loge de liaison. Par exemple, pour la molécule  $Li_2$ , la loge de coeur contient deux électrons et possède un rayon de  $1.53a_0$ . La probabilité de trouver deux électrons dans la loge de liaison est alors de 0.97. Le formalisme de Daudel a permis une nouvelle approche de la liaison chimique mais n'a pu arriver à son terme au regard de sa complexité algorithmique qui croit rapidement avec la taille du système.

### Analyse topologique des systèmes dynamiques gradients

On considère l'évolution déterministe d'un point  $r(q_i)^5$  suivant une trajectoire (régie par une équation différentielle) entre une configuration initiale du système et une configuration

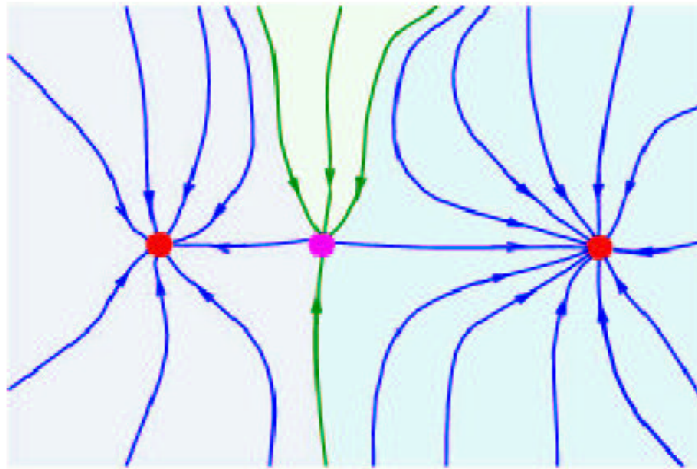


Figure 2.6: Exemples de deux bassins partagés par une séparatrice en 2 dimensions

finale stable. L'ensemble des configurations possibles du système constitue l'espace des configurations. Cet espace est communément  $R^n$ . Ainsi, l'espace des états en mécanique classique est  $R^6$  car un point est définie à chaque instant par sa position et son vecteur vitesse. L'espace des configurations est donc représentable par un champ de vecteurs. Ce concept est amplement généralisé en physique à travers le champ de gravitation, électrique ou bien magnétique. Une ligne de champ est la tangente d'une trajectoire pour chaque point de celle ci. L'ensemble des trajectoires est le portrait de phase. La particularité des systèmes dynamiques gradient réside dans le fait que les trajectoires dérivent d'une fonction potentielle locale scalaire  $V(r)$ , continue et dérivable en tout point de l'espace.

$$\frac{dr}{d\tau} = \nabla V(r) \quad (2.37)$$

De manière générale, le vecteur  $r$  du champ est considéré comme un point de l'espace  $R^n$ . Ce type de champ possède un certain nombre de propriétés particulières :

- $\nabla V$  est dirigé selon sa plus grande pente (lignes de champ), les trajectoires étant toujours dirigées perpendiculairement aux courbes de niveau ( $V(r) = cte$ ).

- Chacune des trajectoires passant par  $r$  est unique (problème de Cauchy) et ne se coupe en aucun point de l'espace.
- Chacune des trajectoires est bornée entre deux points extréma  $r_c$  de  $V(r_c)$ , appelés points critiques, c'est à dire les points où  $\nabla V(r_c)=0$ . Chaque trajectoire s'obtient par la résolution de l'équation :

$$r(\tau) = r(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \nabla V(r) d\tau \quad (2.38)$$

Cependant, cette évolution déterministe suppose une connaissance idéale de l'état initial, ce qui n'est pas le cas en pratique. La détermination des trajectoires reste un problème majeur dans la théorie des systèmes dynamiques. D'autre part, les valeurs limites de  $\tau(+\infty$  ou  $-\infty)$  sont pour les systèmes gradients les point critiques du système.

- La limite  $\omega$  correspondante à  $\tau$  tendant vers  $+\infty$ , est un maximum local de la trajectoire appelé *attracteur*.
- La limite  $\alpha$  correspondante à  $\tau$  tendant vers  $-\infty$ , est un minimum local ou un point selle de la trajectoire.

Par suite, toutes les trajectoires qui finissent sur le même attracteur définissent la **variété stable** qui est appelée **bassin** et notée  $\Omega$ . Les trajectoires qui aboutissent sur un point selle définissent la **variété instable** qui est une **séparatrice**. La séparatrice est donc une frontière entre bassins (Fig. 2.6). Dans le cas de systèmes gradients, les points critiques (définient en  $r_c$  sont les extrema de  $V(r)$  telle que  $\nabla V(r_c) = 0$ . Chaque point critique est classifié selon la valeur de ses exposants caractéristiques qui sont les valeurs propres de la matrice hessienne de  $V(r)$ :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Table 2.1: Dans l'espace euclidien  $\mathbb{R}^3$  les divers couples  $(r, s)$  sont :

couple $(r, s)$	Courbure	type d'extrémum
(3, +3)	3 positives	minimum local
(3, +1)	positives 1 négative	point selle
(3, -1)	positives 2 négatives	point selle
(3, -3)	3 négatives	maximum local-attracteur

Chaque point critique se distingue par un couple  $(r, s)$  où  $r$  est le rang de la matrice hessienne et  $s$  la signature de celle-ci. Le rang est le nombre de valeurs propres non nulles et la signature correspond à l'excès de valeurs propres positives par rapport aux négatives

Le couple  $(3, +1)$  correspond à un minimum dans le plan des valeurs propres positives et un maximum suivant la troisième direction. Au contraire, le couple  $(3, -1)$  correspond à un maximum dans le plan des valeurs propres négatives et un minimum suivant la troisième direction. Le nombre de points critiques obéit aux relations de *Hopf-Poincaré* pour un système fini et de Morse pour un système périodique infini

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,+3)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,-1)} = 1 \quad \text{Hopf - Poincaré} \quad (2.40)$$

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,+3)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,-1)} = 0 \quad \text{Morse} \quad (2.41)$$

Les attracteurs définissent les zones de forte densité de la fonction locale choisie, ils représentent donc un point critique essentiel. Leurs positions sont donc toujours liées à un maximum de probabilité de présence électronique pour des fonctions de localisation électronique. Un excellent exposé du formalisme des systèmes dynamiques gradients et de l'analyse topologique de fonctions locales est proposé dans deux ouvrages fondamentaux d'Abraham et Marsden [25] et d'Abraham et Shaw [25].

## L'analyse topologique de la densité électronique

R. Bader a proposé l'approche novatrice AIM ("Atoms In Molecules") [7, 27, 2] qui considère la densité électronique  $\rho(r)$  comme fonction locale du système moléculaire. Les attracteurs de  $\nabla\rho(r)$  sont situés aux noyaux atomiques, ce qui singularise sans ambiguïté les atomes dans le système moléculaire. Cependant, la densité électronique présente une discontinuité au noyau (car y présente un point de rebroussement) et par suite les attracteurs atomiques ne sont pas de véritables points critiques  $(3, -3)$ . Cependant, il est possible de remplacer la densité en ce point par une fonction continue et dérivable qui simule le comportement de  $\rho(r)$ .

### Définition des bassins atomiques

De part la position des attracteurs, chaque bassin est donc centré sur un atome. Outre ces bassins atomiques, le système est partagé par des séparatrices qui sont des surfaces de flux nul tel que :

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.42)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur normal à la surface. La figure 2.7 montre les six bassins atomiques de l'éthylène, pour les deux atomes de carbone et pour les quatre de l'hydrogène. Les points selles  $(3, -1)$  sont les points critiques de liaisons jouant un rôle fondamental dans la théorie de Bader. Chacun de ces points est le point limite d'une séparatrice (traits pleins en rouge).

#### 2.2.1 Les points critiques

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



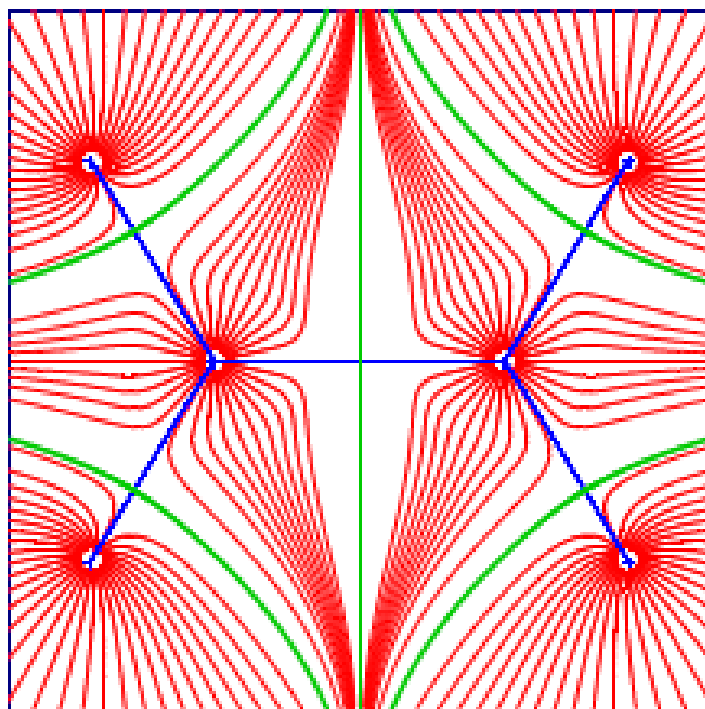


Figure 2.7: Représentation des bassins atomiques de l'éthylène.

(CP) dans la densité électronique est un point de l'espace où la première dérivée de la densité disparaît :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \longrightarrow \begin{cases} = \vec{0} \\ \text{généralement } \neq \vec{0} \text{ (dans les autres points)} \end{cases} \quad (2.43)$$

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

Les points critiques sont classifiés suivant leur rang ( $\omega$ ) et signature ( $\sigma$ ) et sont symbolisés par  $(\omega, \sigma)$ . Le rang est un nombre des valeurs propres non nul de  $\rho$  au point critique. Un point critique qui a  $\omega < 3$  est mathématiquement instable et disparaît sous des petites perturbations de la densité causé par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel point indique un changement dans la topologie de la densité, d'où un changement dans la structure de la molécule. Pour cette raison que les points critiques avec  $\omega < 3$  ne se trouvent pas généralement dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours  $\omega=3$ . La signature est la somme algébrique des signes des courbures, c.-à-d. chacun des trois valeurs courbatures contribuent par  $\pm 1$ . Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles [4]:

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

- $-(3,+3)$  les trois courbatures sont positives ;  $\rho$  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 de liaison (BCP) ;
- $(3,+1)$  point critique de ring ou de cycle (RCP) ;
- $(3,+3)$  point critique cage (CCP).

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

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} = 1 & (\text{molécules isolées}) \\ 0 & (\text{cristaux}) \end{cases} \quad (2.44)$$

Où  $n$  indique le nombre d'indice de type de CP. La première équation est connue comme la relation de Poincaré-Hopf et s'applique pour les systèmes isolés et finis tel qu'une molécule, la seconde équation est connue comme l'équation de Morse et s'applique au cas des réseaux périodiques infinis.

### 2.2.2 Le Laplacien et l'ellipticité

Antérieurement on a montré que l'évaluation de la matrice Hessienne résulte trois valeurs propres. En prenant la somme des trois valeurs propres, résulte dans le Laplacien de densité électronique noté par  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ . Le Laplacien révèle encore une finesse de détail sur la densité de charge. Le Laplacien n'est pas évalué seulement aux points critiques mais sur la molécule ou le cristal entier où le champ de gradient existe. Quand  $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$  le point évalué est une charge localement diminuée, cela signifie que  $\rho(\vec{r})$  est inférieur à la valeur moyenne dans la petite sphère autour de  $\vec{r}$ . De même pour  $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$  le

point est localement concentré. Ainsi le laplacien montre la concentration et la déplétion de charges. De cette façon les détails des coquilles autour des noyaux peut être observé. Le laplacien montre une grande correspondance avec le model de Lewis et le model de répulsion Shell Valence de pair d'électron (VSEPR) [41].

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

Les principaux constats de l'approche AIM sont :

- \* une molécule ou un cristal peuvent être divisés de manière unique en un ensemble de volume atomique.
  - \* ces volumes sont séparés par une série de surfaces aux travers desquelles : le champ vectoriel du gradient de densité électronique n'a pas de Flux :  $\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{0}$
  - \* les propriétés atomiques comme la charge atomique, le moment dipolaire et les énergies peuvent être calculées en intégrant les opérateurs correspondant sur le volume atomique.
  - \* deux atomes sont liés si leurs volumes possèdent une interface inter atomique commune.
  - \* les points critiques sont classés comme suite :
    - (3,+3) : trois valeurs propres positives, ce point critique est un minimum local du potentiel V.
    - (3,+1) : deux valeurs propres positives et une négative, ce point critique est un minimum selon deux coordonnées et un maximum selon une, c'est un point selle.
    - (3,-1) : une valeur propre positive et deux négatives, soit un minimum selon une coordonnée et un maximum selon les deux autres, on parlera, ici aussi, de point selle.
    - (3,-3) : trois valeurs propres négatives, soit un maximum local du potentiel V.
- Les points critiques peuvent être classifiés selon la dimension de leurs bassins attractifs ou répulsifs.

- Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :
  - NCP (nuclei critical point) : point critique de noyau.
  - BCP (bond critical point) : point critique de liaison.
  - RCP (ring critical point) : point critique de cycle.
  - CCP (cage critical point) : point critique de cage.
- Les liaisons inter atomiques sont classés soit comme confinée ou apportée, selon le Laplacien de la densité électronique au point critique qu'il soit positif ou négatif, respectivement.
- La tension géométrique de la liaison peut être évaluée en examinant la déviation du point critique liant à partir des axes inter atomiques entre les deux atomes.

### **L'analyse topologique de la fonction ELF**

Développée par B. Silvi et A. Savin [48], l'analyse topologique de la fonction ELF propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique [28]. Depuis quelques années, l'analyse topologique ELF est largement utilisée en chimie que se soit pour la description de la liaison chimique [29, 30, 31, 32, 33] et [34] ou en réactivité [35, 36].

### **Attracteurs de la fonction ELF**

Les attracteurs ELF identifient les domaines de répulsion de Pauli minimale, c'est à dire un maximum pour la fonction ELF, ce qui localise les zones d'appariement électronique dans l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par un bassin. Les domaines se situent généralement là où la théorie VSEPR prédit leurs positions. L'interprétation chimique de l'analyse topologique fournit donc une assise au modèle VSEPR. Les attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendre une déformation de ces attracteurs. Ainsi,

Table 2.2: Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.

Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole du bassin
0	Asynaptique	V
1	Monosynaptique	V(x)
2	Disynaptique	V(x <sub>i</sub> , y <sub>j</sub> )
≥ 3	Polysynaptique	V(X <sub>i</sub> , Y <sub>j</sub> ...)

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 [37]. 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 [38]. Par exemple un bassin disynaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur. Le tableau 2.2 présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

### **Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique**

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

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

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

Table 2.3:

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

couplée à l'analyse topologique de la fonction ELF est donc fondamentale pour déterminer la nature des liaisons.

### Domaines de localisation

La notion de domaine introduite initialement par P. Mezey [18] est récurrente dans le formalisme topologique. En particulier le domaine de localisation définit un volume limité par une isosurface de points de la fonction ELF où les points situés dans le domaine sont tels que  $\eta > \eta_s$ . Chaque domaine contient au minimum un attracteur. S'il n'en contient qu'un, le domaine est dit irréductible, sinon il est réductible. On considère généralement qu'un domaine de localisation irréductible délimité par une isosurface de la fonction ELF représente "une visualisation" du bassin correspondant. Pour identifier les domaines, un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué (tableau 2.4).

### 2.2.3 Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

A titre d'illustration, nous montrons les domaines de localisation du carbonyle sur la figure 2.4 Les paires libres ainsi que la liaison C–O sont clairement mises en évidence conformément à la vision intuitive de la liaison de G.N Lewis.

**Diagramme de bifurcation** Des renseignements sur les propriétés de liaison sont obtenues par la hiérarchie des bassins caractérisé par un diagramme de bifurcation. Ce diagramme est obtenu en partant d'une faible valeur de  $\eta$  jusqu'à la valeur maximale de 1. L'augmentation progressive de la valeur de l'isosurface conduit à une séparation des domaines réductibles

Table 2.4: Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

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

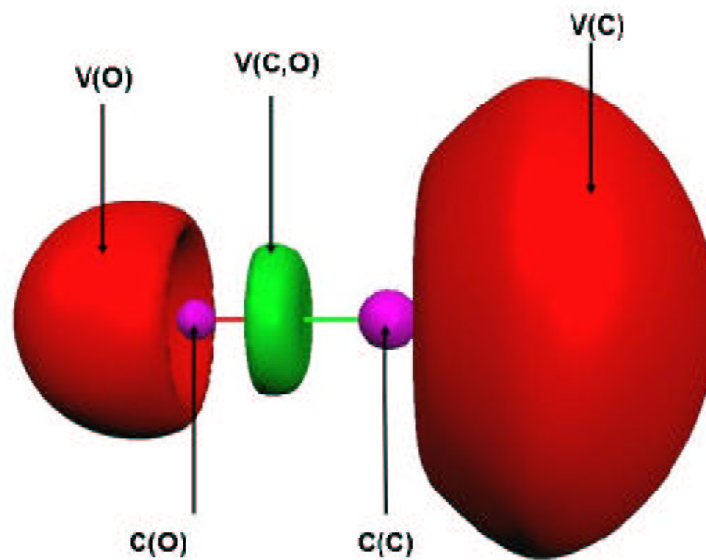


Figure 2.8: Domaines de localisation de la molécule de CO,  $\eta=0.8$



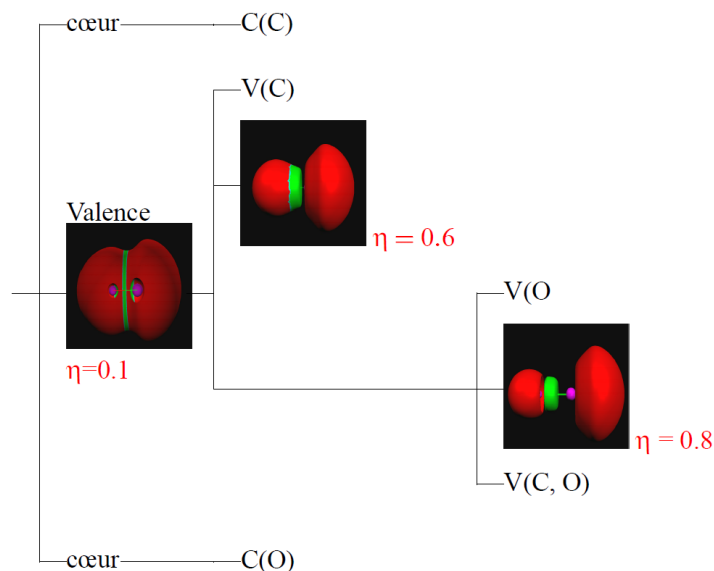


Figure 2.9: Domaines de localisation de la molécule de CO,  $\eta=0.8$

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

## 2.3 Visualisation des interactions faibles non covalentes : la méthode NCI

Si les méthodes topologiques précédentes tentaient de rationaliser les structures Moléculaires en interaction en étudiant les zones de forte densité électronique, la méthode NCI ("Non-Covalent Interaction") s'intéresse quant à elle aux interactions faibles ou non Covalentes, c'est-à-dire aux zones de faible densité [42]. Cette nouvelle approche permet de visualiser et de quantifier relativement la force de telles interactions. Dans cette partie nous la présenterons depuis ses fondements théoriques jusqu'à ses applications aux grands systèmes dans l'article de Johnson et al [42].

### Définition de la méthode NCI

La méthode NCI, récemment développée, permet de visualiser les zones d'interactions faibles entre deux molécules et donne accès de manière qualitative à la force de ces interactions. Elle est basée sur l'étude du gradient réduit de la densité ("Reduced Gradient Density", RDG),  $s$ , en fonction de la densité :

$$s(\rho) = \frac{1}{(2\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.45)$$

La densité et le gradient réduit de la densité peuvent être calculés en tout point de l'espace (et notamment en tout point d'une grille 3D de l'espace). Il est possible de différencier deux types de zones où la densité 3D est très faible. On peut tout d'abord se placer très loin du système auquel cas  $\rho$  tend vers 0 mais  $s(\rho)$  tend vers l'infini (car son comportement est dominé par son terme en  $\rho^{-4/3}$ ). L'autre possibilité est de se placer au niveau d'un point critique (typiquement un minimum) :  $\rho$  et  $s(\rho)$  tendent vers 0 car le comportement de  $s(\rho)$  est dominé par  $|\text{BC}|$  (figure 2.10). Le point où  $s(\rho) = 0$  est appelé point critique d'interaction.

Si l'on reporte, sur un graphique 2D, les valeurs de  $s(\rho)$  en fonction de celles de  $\rho$  pour les différentes positions de l'espace, de fortes variations du RDG, qui va tendre vers

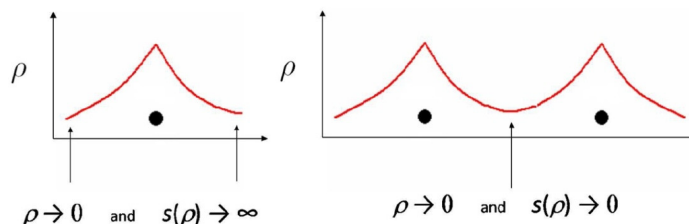


Figure 2.10: Visualisation des différents cas de figures dans l'évolution de la densité et de RDG en fonction d'une coordonnée arbitraire

0, vont apparaître au niveau des zones d'interaction (Figure 2.11 et Figure 2.13). Si elles sont par ailleurs situées pour des densités faibles, on parlera alors de zones d'interaction faible. Ces zones seront par la suite appelées pics d'interaction et les minima de RDG points critiques de liaisons dans l'espace moléculaire. Dans l'état actuel des choses il reste néanmoins impossible d'identifier la nature de ces pics (interaction de van der Waals, répulsion, liaison hydrogène...) et notamment de distinguer interactions stabilisantes et répulsives. Pour obtenir une indication sur la nature de l'interaction considérée il est possible de regarder le signe de la seconde valeur propre ( $\lambda_2$ ) du laplacien de la densité. En effet  $\lambda_2$  caractérise des fluctuations de densité dans un plan orthogonal à l'axe inter nucléaire, or une interaction stabilisante correspond à une accumulation selon cette direction et à  $\lambda_2 < 0$ , tandis qu'une répulsion se traduit au contraire par une diminution de densité et  $\lambda_2 > 0$ . Le signe de  $\lambda_2$  apparaît donc comme un bon descripteur de la nature stabilisante ou déstabilisante d'une interaction intermoléculaire. On assimilera par la suite, pour des facilités d'écriture et de compréhension,  $\text{signe}(\lambda_2) * \rho$  à  $\rho$ . Il est par ailleurs possible de quantifier la force d'une liaison. En effet, comme le montre la Figure III-6.c, il y a une bonne correspondance entre l'énergie d'interaction des clusters d'eau et la valeur de la densité au point critique de liaison qui permet de reclasser les différents complexes dans le bon ordre de stabilité. Par ailleurs la densité au point critique est très peu modifiée lors du passage d'une densité B3LYP à une densité MP2 (calculée par le logiciel Gaussian09), on peut donc dire que la topologie NCI sera généralement conservée lors d'un passage d'une densité B3LYP à une densité MP2. En effet les fonctionnelles DFT sont généralement

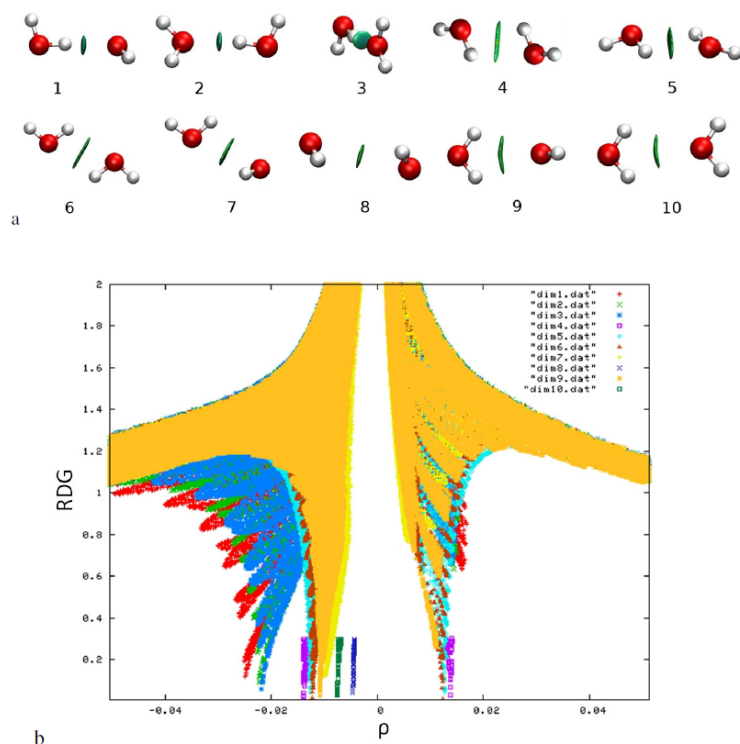


Figure 2.11: (a) Visualisation des dix dimères d'eau ainsi que des interactions entre eux grâce à la méthode NCI. (b) Visualisation des diagrammes  $s(\rho)$  en fonction de  $\rho$  pour tous les dimères d'eau

paramétrées pour que la densité calculée reproduise au mieux des densités post-HF. Ainsi, si de faibles modifications de la densité peuvent fortement influencer l'énergie du système, de tels changements ne transformeront pas au contraire la topologie du RDG. Les études NCI au niveau DFT ou post-HF donneront donc, le plus souvent (tant que l'énergie de dispersion ne domine pas les autres), des résultats similaires. Nous pouvons donc en conclure que plus la densité sera importante plus la liaison sera forte. Les liaisons hydrogène, par exemple, apparaîtront pour une valeur de  $\rho$  plus négative que les interactions de van der Waals, tandis que l'on visualisera les zones répulsives pour des valeurs positives. Cela nous permet de classer ces interactions ainsi que leur force.

Il est par ailleurs possible de représenter dans l'espace moléculaire les zones où le RDG tend vers zéro (on prend typiquement le RDG inférieur à 0.3). Ces dernières correspondent aux zones d'interactions faibles entre les molécules. Ces espaces peuvent ensuite être coloriés en fonction de la densité, voire figure 2.12 :

1. bleu pour les densités *très* négatives (interactions stabilisantes fortes, type liaison hydrogène)
  2. vert pour les densités très proches de 0 (interactions stabilisantes très faibles, type van der Waals)
  3. rouge pour les densités *très positives* (interaction répulsive, type répulsion stérique)
- Ce code de couleurs permet de visualiser les zones d'interaction ainsi que leur force dans l'espace moléculaire 3D (Figure 2.11 et Figure 2.13.b).

La force de la méthode NCI est de pouvoir coupler une visualisation et une quantification simples des zones d'interaction avec un diagramme plus difficile d'accès mais plus précis quant aux forces relatives des interactions.

La méthode NCI peut s'appliquer à de nombreux systèmes différents tant que l'on recherche des interactions plus ou moins faibles. Dans la suite de cette partie, nous allons exposer quelques exemples simples. La Figure 2.13 montre les interactions entre un cation  $\text{Hg}^{2+}$  et trois molécules d'eau. La figure 2.13.b montre que le mercure ne se lie pas de la même façon à toutes les molécules d'eau. L'une d'entre elles est liée moins fortement que les deux autres. Ceci se retrouve dans le graphique de la Figure 2.13.a où l'on peut voir deux pics de valeurs des différentes. Ces différences sont confortées par des calculs de décomposition *ab initio* (RVS) où il apparaît que la molécule d'eau la moins fortement liée selon NCI a des énergies de polarisation et de transfert de charge plus faibles que celles des deux autres (-12.7 kcal/mol contre entre -15 et -16 kcal/mol pour Epol et -6.2 kcal/mol contre -10 kcal/mol pour ECT).

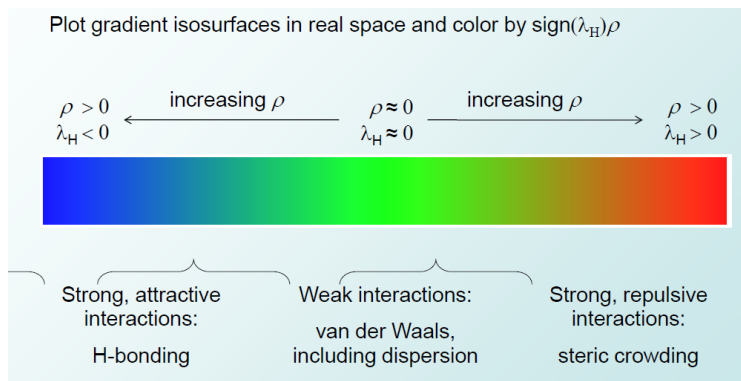


Figure 2.12: Représentation du terrain du gradient isosurfaces dans l'espace réel et la couleur par le signe  $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$

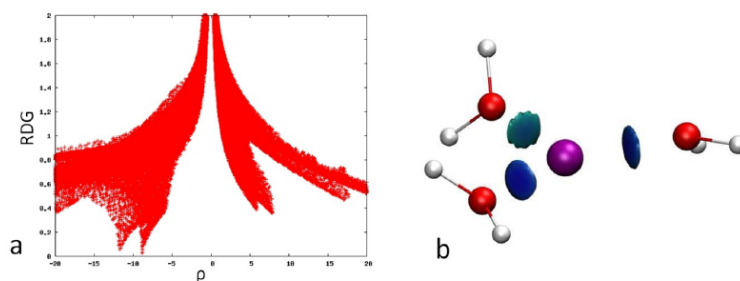


Figure 2.13: Diagramme du gradient réduit, RDG, en fonction de la densité (a) et représentation dans l'espace moléculaire de l'interaction d'un cation  $\text{Hg}^{2+}$  avec trois molécules d'eau

# Bibliography

- [1] A. D. Becke , K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990) 5397
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven ([http :/www.wien2k.at/reg-user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks)), (2002).
- [3] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [4] R. Thom. Paraboles et Catastrophes. Champ Flammarion, (1989).
- [5] R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier. *Chemical Bonding and Molecular Geometry From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press, (2001).
- [6] R. F. W Bader, *Chem. Rev.*, **91**, (1991) 893–928.
- [7] P. L. A. Popelier. *Atoms in Molecules, An Introduction*. Prentice Hall, (2000).
- [8] W. L. Luken and J. C. Culberson. *Int. J. Quant. Chem*, **16**, (1982) 265.
- [9] V. Tsirelson and A. Stash. *Chem. Phys. Lett*, **351**, (2002) 142.
- [10] B. Silvi and A. Savin. *Nature*, **371**, (1994) 683.  
M. Kohout and A. Savin. *Int. J. Quan. Chem.* **60**,(1996) 875.
- [11] A. Savin, O. Jepsen Flad, J. Andersen, H. Preuss, and H.G. Von Schnering. *Angew. Chem. Int.*, **31**, (1992) 187.
- [12] C. F. von Weizsäcker. *Z. Phys.*, **96**, (1935) 431.

- [13] M. Kohout and A. Savin. *Int. J. Quan. Chem.* **60**, (1996) 875.
- [14] D. B. Chesnut and L. J. Bartolotti. *Chem. Phys* **253**, (2000) 1.
- [15] D. B. Chesnut. *J. Phys. Chem. A* **104**, (2000) 11644.
- [16] B. Silvi. *J. Phys. Chem. A* **107**, (2003) 3081.
- [17] H. Poincaré. *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, volume 1, 2, 3. Gauthier-Villars, (1892).
- [18] P. J. Mezey. *Int. Can. J. Chem* **72**, (1993) 928.
- [19] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, and P. J. MacDougall. *J. Am. Chem. Soc* **110**, (1988) 7329.
- [20] R. F.W. Bader, S. Johnson, T. H. Tang, and P. L. A. Popelier. *JPC*, **100**, (1996) 15398.
- [21] R. Daudel. *Les Fondements de la Chimie Théorique*. Gauthier-Villars, Paris, (1957).
- [22] R. Daudel. In R. Daudel and A. Pullman, *editors, Aspects de la Chimie quantique Contemporaine, page 70*. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, (1971).
- [23] C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, and P. Kottis. In Per-Olov Löwdin, *editor, Advances in Quantum Chemistry, volume 6, page 93*. Academic Press, New York, (1972).
- [24] M. C. Faulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.* **76**, (2001) 33.
- [25] R. H. Abraham and C. D. Shaw. *Dynamics : The Geometry of Behavior*. Addison Wesley (1992).
- [26] R. H. Abraham and J. E. Marsden. *Foundations of Mechanics*. Addison Wesley (1994).



- [27] R. F. W. Bader and M. A. Austen. *J. Chem. Phys.* **107**, (1997) 4271.
- [28] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, and H. G. von Schnering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, (1991) 409.
- [29] M. E. Alikhani, Y. Bouteiller, and B. Silvi. *J. Phys. Chem.*, **100**, (1996) 16092.
- [30] M. Catalayud, J. Andrés, A. Beltrán, and B. Silvi. *Theor Chem Acc*, **105**, (2001) 299.
- [31] R. Choukroun, B. Donnadiou, J-S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, and B. Silvi. in *Organometallics* **19**, (2000) 1901.
- [32] S. Noury, F. Colonna, and B. Silvi. *J. Mol. Struct.* **59**, (1998) 450.
- [33] B. Silvi, A. Savin, and F. R. Wagner. *The Nature of Silicon-Oxygen Bonds in Silica Polymorphs. In B. Silvi and P. D'Arco, editors, Modelling of Minerals and Silicated Materials, volume 15, page 179. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, topics in molecular organization and engineering edition, (1997).*
- [34] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés S. Noury, and B. Silvi. *J. Comput. Chem.* **20**, (1999) 1517.
- [35] F. Fuster and B. Silvi. *Chem. Phys* **252**, (2000) 279.
- [36] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, and Z. Latajka. *J. Mol. Struct* **75**, (2000) 555.
- [37] U. Häussermann, S. Wengert, and R. Nesper. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **33**, (1994) 2069.
- [38] B. Silvi. *J. Mol. Struct* **3**, (2002) 614 .
- [39] P. Popelier, *Atoms in Molecules: An Introduction*, Prentice Hall, Harlow, U.K. (2000)
- [40] R. F. W Bader, *Theor. Chem. Acc.*, vol. **105**, (2001) 276–283
- [41] G. N. Lewis, *Valence and structure of atoms and Molecules*, Dovers, New York, (1966)

- [42] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, W. T. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, (2010) 6498–6506
- [43] R. J. Nelves y M. I. McMahon. Academic, New York, (1998).
- [44] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R. J. Needs. *Rev. Mod. Phys* **75**, (2003) 863.
- [45] A. Martín Pendás, J. M. Recio, E. Francisco, V. Luaña. *Phys. Rev. B* **56**, (1997) 3010.
- [46] A. R. Oganov y S. Ono. *Nature*, **430**, (2004) 445.
- [47] M. Gatti. *Z. Kristallogr.*, **220**, (2005) 399.
- [48] B. Silvi, A. Savin, *Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. Nature.* **371**, (1994) 683–686.
- [49] JK Burdett, TA McCormick *Electron localization in molecules and solids: the meaning of ELF. J Phys Chem A* **102**, (1998) 6366–6372
- [50] RF Nalewajski *Electron localization function as information measure. J Phys Chem A* **44**, (2005) 10038–10043
- [51] JF Dobson Interpretation of the Fermi hole curvature. *J Chem Phys* **94**, (1991) 4328–4332
- [52] Kohout M, Pernal K, Wagner FR, Grin Y *Electron localizability indicator for correlated wavefunctions. I. Parallel-spin pairs. Theor Chem Acc* **112**, (2004) 453–459
- [53] Silvi B The spin-pair compositions as local indicators of the nature of the bonding. *J Phys Chem A.* **107**, (2003) 3081–3085
- [54] J. Contreras-García, A. Martín Pendás, B. Silvi, J.M. Recio *Bases for understanding polymerization under pressure: the practical case of CO<sub>2</sub>. J Phys Chem B.* **113**, (2009) 1068–1073
- [55] J. Contreras-García, J.M. Recio *Electron delocalization and bond formation under the ELF framework. Theor Chim Acta.* **128**, (2010) 411–418

- [56] WA. Goddard, CW. Jr. Wilson *The role of kinetic energy in chemical binding. Theor Chim Acta* ) **26**, (1972) 211–230
- [57] FM Bickelhaupt, EJ Baerends Kohn-sham density functional theory: predicting and understanding chemistry. *Rev Comput Chem* **15**, (2000) 1–86
- [58] DL Cooper, R Ponec *A one-electron approximation to domain-averaged Fermi hole analysis. Phys Chem Chem Phys* **10** ,(2008) 1319–1329
- [59] K Ruedenberg *The physical nature of the chemical bond. Rev Modern Phys* **34**, (1962) 326–376
- [60] KB Wiberg *Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. Tetrahedron* **24**, (1968) 1083–1096

# Chapter 3

## Résultats et discussions

### 3.1 Approche globale

#### 3.1.1 Effet de la pression sur les propriétés structurales

UNE tension dans les cristaux est réalisée par une déformation et est définie comme le rapport du déplacement du réseau. Pour plus de simplicité, utilisons un modèle de réseau 2D illustré sur la figure 3.1, et on discutera le concept général dans les cas 3D du SiC. Comme le montre la Figure 3.1a, nous pouvons utiliser deux vecteurs unitaires  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  pour représenter le réseau sans contrainte. Dans un réseau carré, ils correspondent aux vecteurs de base du réseau. Sous une petite déformation uniforme de la grille, les deux vecteurs sont distordus à la fois dans leur orientation et leur longueur, Fig. 3.1b. Ainsi, de nouveaux vecteurs  $\hat{X}'$  et  $\hat{Y}'$  peuvent-être écrites en termes des anciens vecteurs:

$$\hat{X}' = (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z} \quad (3.1)$$

$$\hat{Y}' = \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z} \quad (3.2)$$

et dans le cas 3D, nous avons aussi

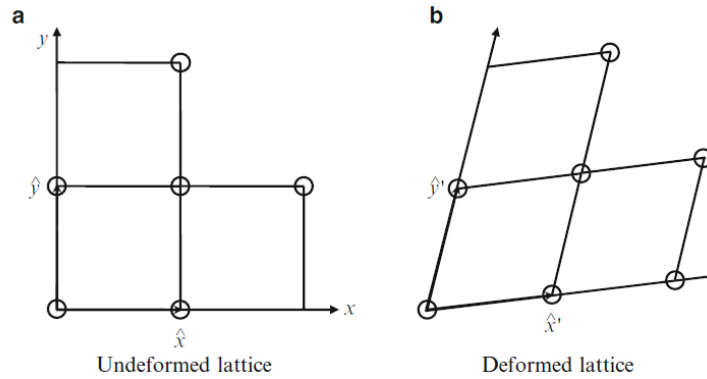


Figure 3.1: Diagramme d'un réseau (a) non déformé et (b) déformé

$$\hat{Z}' = \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z} \quad (3.3)$$

Ainsi, les coefficients de contrainte  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  définissent la déformation du réseau et sont sans dimension. La matrice  $3 \times 3$

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

est appelée le tenseur des déformations. Un tenseur est une notation mathématique, habituellement représenté par un vecteur pour décrire une relation linéaire entre deux quantités physiques. Un tenseur peut être un scalaire, un vecteur ou une matrice. Généralement le tenseur des déformations peut être écrit sous la forme

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \quad (3.5)$$

où  $u_\alpha$  est le déplacement du point de réseau étudié le long  $x_\alpha$ . Le tenseur de contrainte 3.4 est symétrique, à savoir,

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right) \quad (3.6)$$

La partie antisymétrique du tenseur 3.4 représente une rotation de l'ensemble du corps. Habituellement, les gens travaillent avec un autre ensemble de composante de contrainte, qui est défini comme

$$e_{xx} = \varepsilon_{xx}; e_{yy} = \varepsilon_{yy}; e_{zz} = \varepsilon_{zz} \quad (3.7)$$

qui décrivent des distorsions infinitésimales associés à une variation du volume, et les autres composantes de contrainte  $e_{xy}$ ,  $e_{yz}$  et  $e_{zx}$  sont définies en termes des changements de l'angle entre les vecteurs de bases. En négligeant les termes d'ordre  $\varepsilon^2$  dans les petites contrainte du réseau, on a

$$e_{xy} = \hat{X}' \cdot \hat{Y}' = \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx}, \quad (3.8)$$

$$e_{yz} = \hat{Y}' \cdot \hat{Z}' = \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy}, \quad (3.9)$$

$$e_{zx} = \hat{Z}' \cdot \hat{X}' = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz}, \quad (3.10)$$

Ces six coefficients définissent complètement la contrainte ou la tension. Nous pouvons écrire ces six coefficients de contrainte sous la forme d'un tableau comme  $\mathbf{e} = e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}$ . L'introduction de cet ensemble de notation pour les composants de contrainte est simplement pour la commodité de décrire les relations entre la tension et les autres quantités physiques apparentée. La dilatation de cristal sous la déformation peut être évaluée en calculant le volume défini par  $\hat{X}'$ ,  $\hat{Y}'$ , et  $\hat{Z}'$ .

$$V' = \hat{X}' \cdot \hat{Y}' \times \hat{Z}' = 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}, \quad (3.11)$$

alors que la dilatation  $\delta$  est donnée par

$$\delta = \frac{\delta V}{V} = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}, \quad (3.12)$$

qui est la trace du tenseur des déformations. La dilatation est négatif pour une pression hydrostatique.

Les déformations cristallines peuvent être induites par des forces appliquées de l'extérieur, cette déformation générera une force. Le stress (ou déformation) est défini comme la force en réponse à la tension dans une zone unitaire. Le stress a neuf composants et est un tenseur de second rang, que nous notons  $\tau_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha, \beta = x, y, z$ . La Fig. 3.2 illustre la distribution des contraintes sur la surface d'un cube de volume infinitésimal, où  $\tau_{xx}$  représente une force appliquée dans la direction  $x$  pour une unité de surface vers l'extérieur dont le tracé se situe normalement dans la direction  $x$ , et  $\tau_{xy}$  représente une force appliquée dans la direction  $x$  pour une unité de surface vers l'extérieur dont la tirée se situe normalement dans la direction  $y$ . Le tenseur de stress est symétrique comme le tenseur des déformations. La partie antisymétrique de la contrainte tenseur représente un torque, et dans un état d'équilibre, tous les torques doivent disparaître à l'intérieur d'un solide.

La relation du stress et de la force est mieux illustrée dans la figure. 3.3. Où est montré une force appliquée sur un plan dont la normale est infinitésimale le long de  $x$  et a une superficie  $A$ . Dans un tel cas, on peut résoudre la force en composantes le long des axes de coordonnées, à savoir,  $F_{xx}$ ,  $F_{yx}$  et  $F_{zx}$ . Les composantes de la contrainte dans ce plan sont

$$\tau_{xx} = \frac{F_{xx}}{A}, \tau_{yx} = \frac{F_{yx}}{A}, \tau_{zx} = \frac{F_{zx}}{A} \quad (3.13)$$

Sous une pression hydrostatique  $P$ , toutes les contraintes de cisaillement sont égales à zéro. Le long de toutes directions principales le stress (contrainte) vaut  $-P$ , à savoir

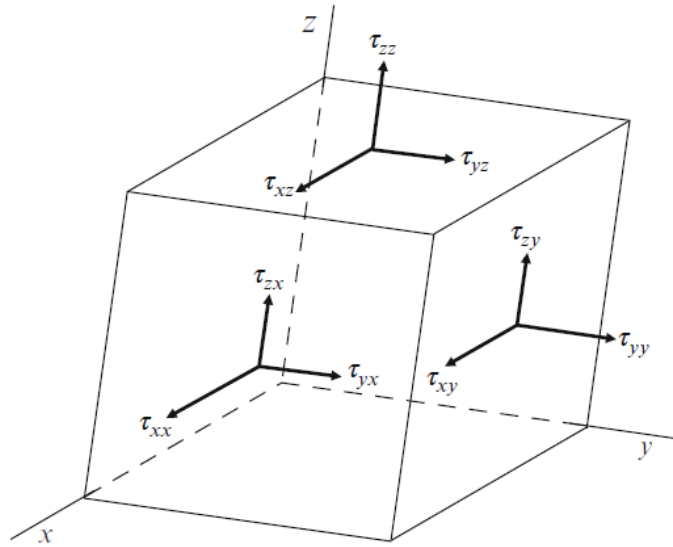


Figure 3.2: Illustration des composantes de contrainte à la surface d'un cube infinitésimal

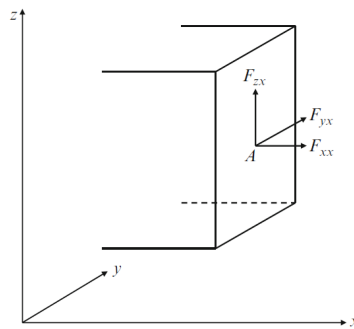


Figure 3.3: Illustration des forces appliquées sur une surface d'une superficie de A du cube représenté sur la Fig. 3.2



$$\tau = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

Ici, la convention de signe est que la contrainte de traction est positif et la compression du stress est négatif. Pour une contrainte uni axiale  $T$  le long de la direction  $[001]$ , toutes les composantes de la contrainte, sont nulles sauf  $\tau_{zz} = T$ . Donc,

$$\tau = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

Le cas d'une contrainte uni axiale le long de la direction  $[110]$  est un peu plus compliqué. Généralement, lorsque nous parlons d'une contrainte  $T$  le long de la direction  $\langle 110 \rangle$ , on se réfère à la force exercée le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  divisée par la coupe transversale de la surface  $(110)$ , mais pas nécessairement égale à l'un des éléments du tenseur des contraintes. Pour trouver les éléments de stress, nous pouvons utiliser deux méthodes. La première est de résoudre la force en trois axes de coordonnées. Pour le stress uni axiale  $T$   $[110]$  comme représenté sur la Fig. 3.1.1, la force le long de la direction  $[110]$  est  $F = Ta^2$ . Sa composante le long de  $[001]$  est nulle. Le long des deux directions  $x$  et  $y$ , la force est  $F/\sqrt{2}$ . Cependant, la surface en coupe de la force le long de  $[110]$  représentée sur la figure. 3.1.1a et  $a^2$  est est  $\sqrt{2a^2}$  pour les forces le long de la direction  $x$  et  $y$ . Ainsi, le stress le long de  $x$  et  $y$  est  $F/2a^2 = T/2$ . La contrainte de cisaillement à la fois des plans  $[100]$  et  $[010]$  est également  $T/2$ . La seconde méthode pour obtenir les composantes de la contrainte est grâce à celle de la transformation de coordonnées. Supposons que dans un désamorçage de système de coordonnées (in an unprimed coordinate system), le stress  $T$  est le long de la direction  $x$ , et donc  $\tau_{xx} = T$ , et tous les autres composantes de contraintes sont nulles. Nous pouvons tourner les axes  $x$  et  $y$  de  $45^\circ$  dans le sens horaire, alors que la contrainte uni axiale originale  $[100]$  qui a seulement une

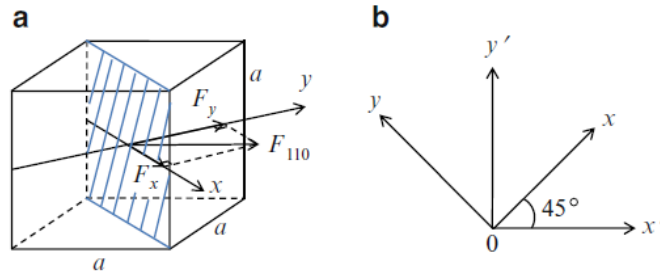


Figure 3.4: (a) La décomposition d'une force le long de la direction [110] le long des directions  $x$  et  $y$ , et leurs relations de contraintes. Il est à noter que dans cette figure, que les directions  $x$  et  $y$  sont le long des diagonales de la surface au lieu d'être le long des bords. (b) Les systèmes de coordonnées avant et après la rotation de  $45^\circ$  est horaire.

composante non nulle  $\tau_{xx} = T$  correspond désormais à un stress uni axiale [110] dans un système de coordonnées amorcée, comme illustré à la Fig. 3.1.1b. Les éléments du stress du système de coordonnées amorcées sont donnés par la transformation

$$\tau'_{ij} = \sum_{nm} \tau_{nm} \frac{\partial x'_i}{\partial x_m} \frac{\partial x'_j}{\partial x_n} \quad (3.16)$$

Où  $\frac{\partial x'_i}{\partial x_m}$  représentent les cosinus directeurs des axes transformées aux axes d'origine. Cette équation est résultat du tenseur générale de la transformation de  $S$  à  $S'$  sous une transformation de coordonnées orthogonales  $A$ ,

$$S' = ASA^T \quad (3.17)$$

où  $A^T$  est la transposée de la matrice  $A$ . Le tenseur des contraintes sous la contrainte uni axiale [110] est trouvé en utilisant les deux méthodes, il sera alors :

$$\tau = \frac{T}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

Du fait qu'un tenseur des contraintes est symétrique, similaire au cas du tenseur de tension, les six coefficients,  $\tau_{xx}$ ,  $\tau_{yy}$ ,  $\tau_{zz}$ ,  $\tau_{yz}$ ,  $\tau_{zx}$  et  $\tau_{xy}$  définissent complètement le stress. Semblable à un tenseur des déformations, un tenseur de second rang peut être réduit à un 1D sous la forme de tableau. Et suivant le même réfléchis on calcul la déformation [111] comme

$$\tau = \frac{T}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

### Préambule de nos calculs

En vertu de l'approche théorique présentée ci-dessus pour de l'application des contraintes hydrostatique et non hydrostatique, il nous a semblé important de faire une étude systématique avec un protocole bien établi. Tout d'abord, une étude des propriétés *ab initio* conventionnelles s'impose, dans le sens où la pression est mise à zéro. La "success-story" du code **abinit** [1] s'étale sur plusieurs années. Aujourd'hui, la prédiction des propriétés telles que les liaisons, les structures, la cohésion aussi bien au niveau moléculaire que dans les solides est une des réussites frappantes de ce code. Dans le code **abinit** : la résolution de l'Hamiltonien se fait en partie dans l'espace de Fourier, le terme d'énergie cinétique est décrit par un multiplicateur (gradient dans l'espace réel) et le terme De Hartree est résolu par l'équation de Poisson dans l'espace réciproque. La précision pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépend de la taille de l'espace de Fourier utilisé pour la résoudre. Cette taille est directement reliée au paramètre de cutoff. Dans nos calculs, le nombre d'ondes planes ( $\Leftrightarrow$  taille de l'espace de Fourier) est gouverné par l'énergie  $E_{cutoff} = 290$  Hartree qui correspond à l'énergie cinétique maximum des ondes

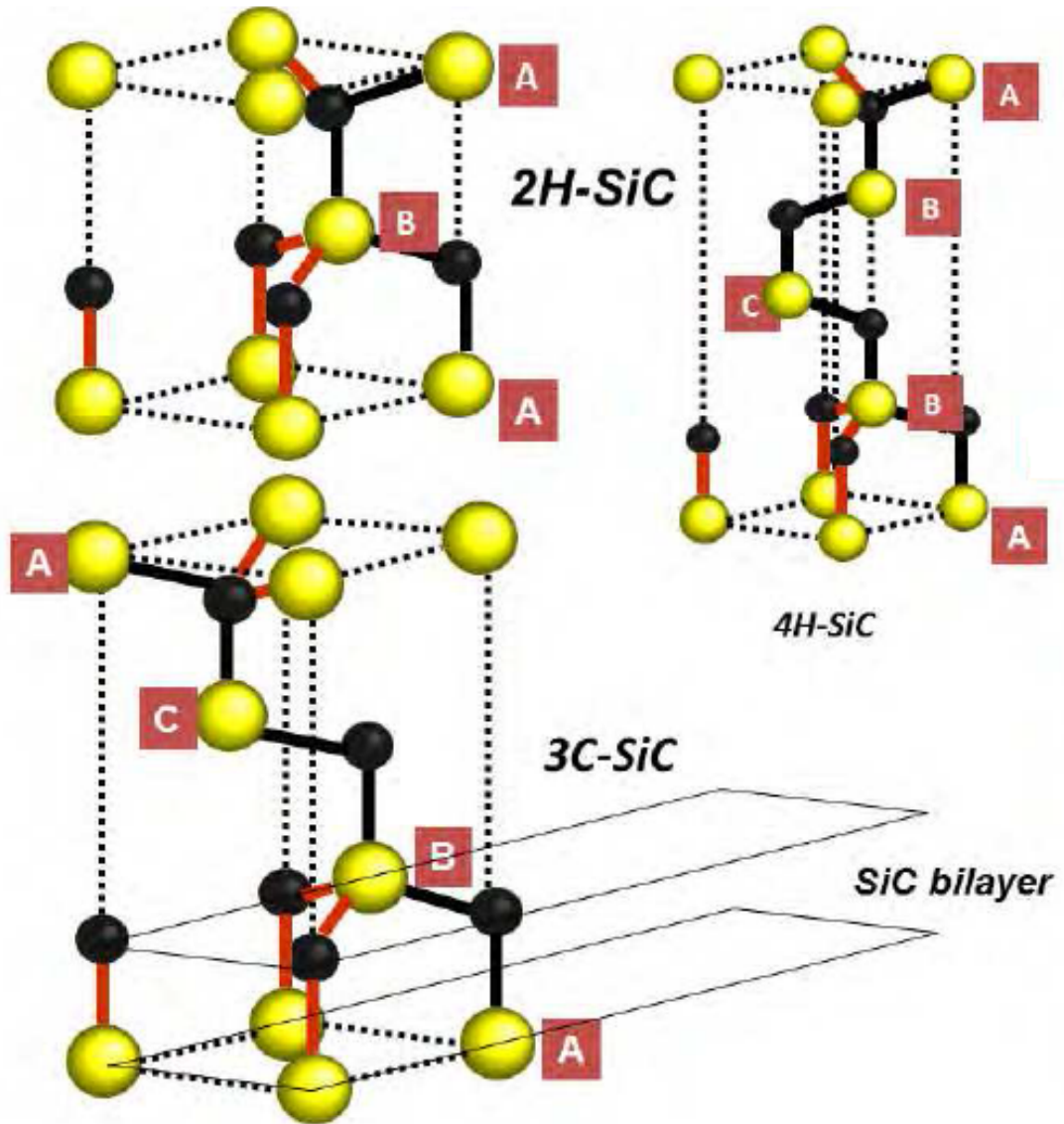


Figure 3.5: Le Carbure de silicium dans ces trois structures polytype 3C, 2H et 4H

planes. Elle est traduite en moment cinétique maximum ou vecteur d'onde  $G$  maximum,  $E_{cutoff} = \frac{\hbar^2 G^2}{2m_e}$ . Pour minimiser les forces dans nos calculs, nous avons utilisé la méthode du gradient conjugué [1]. Et, pour minimiser nos structures cristallines nous avons utilisé la méthode de Broyden [1]. Le choix de la grille des points spéciaux  $\vec{k}$  dans la zone de Brillouin irréductible à été testé et trouvé égale à  $12 \times 12 \times 12$  pour les systèmes cubiques et  $10 \times 10 \times 8$  pour les systèmes non cubiques.

### 3.1.2 Calcul des propriétés structurales et élastiques du polytype du SiC

A la vue de toutes les considérations précédentes il est adéquat de commencer notre investigation par les propriétés dynamiques des composés étudiés. Le choix s'est porté sur le Carbure de silicium (SiC), ce dernier est de nature très dure et covalente. Ces propriétés intéressantes feront l'objet de notre investigation le long de cette thèse. Commençons par découvrir ces propriétés par le calcul des paramètres de réseau pour ces 3 polytypes, 3C, 2H et 4H, voir figure 3.5. Il nous semble également aussi intéressant de calculer les constantes élastiques de ces 3 phases. Pour la phase cubique 3C, on a seulement 3 composantes, or pour les phases hexagonales 2H et 4H, on a six.

En fait, les constantes élastiques sont dérivées secondes de la densité d'énergie par rapport aux composantes de contraintes

$$c_{klmn} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_{kl} \partial \tau_{mn}} \Big|_0 \quad (3.20)$$

Où  $V$  est le volume de la cellule et  $|c|$  est un tenseur de rang 4 avec  $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$  éléments (appelés constantes). En utilisant la notation de Voigt [2], la contrainte  $\tau$  peut être exprimée avec un seul index ( $i = 1, 6$ ). Les constantes élastiques deviennent alors:

$$c_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_i \partial \tau_j} \Big|_0 \quad (3.21)$$

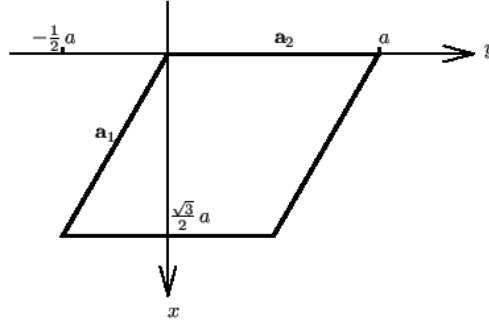


Figure 3.6: La convention adoptée pour la cellule unitaire du composé hexagonale 2H-SiC

Il est évident qu'à partir de la définition (3.21), que cette matrice est symétrique donc  $i, j = 1, 6$ , et que le tenseur élastique aura un maximum de 21 éléments indépendants.

$$E(\tau) = E(0) + \sum_i^6 \frac{\partial E}{\partial \tau_i} \Big|_0 + \sum_i^6 \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_i \partial \tau_j} \Big|_0 \tau_i \tau_j \quad (3.22)$$

Si  $E(0)$  désigne la configuration d'équilibre, les dérivées premières sont nulles. Et ainsi, les constantes élastiques peuvent alors être obtenues par une évaluation de l'énergie en fonction de la contrainte  $\tau$ .

Pour lustrer la façon de calculer les constantes élastiques, prenons l'exemple de la structure wurtzite 2H-SiC (hexagonale de classe de  $6mm$ ). Ici, les trois vecteurs du réseau directs sont étiquetés par  $a_1, a_2, a_3$ ; et  $\alpha, \beta, \gamma$  sont, comme d'habitude, les angles entre  $a_2$  et  $a_3, a_3$  et  $a_1, a_1$  et  $a_2$ , respectivement. La convention adoptée de ce cristal pour une orientation  $a_1$  et  $a_2$  est donnée dans la figure 3.6

Ainsi, la matrice vecteur du système 2H-SiC, peut être donnée par

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

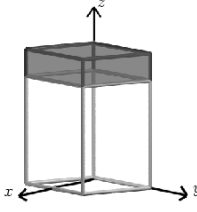
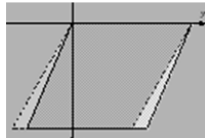
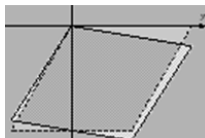
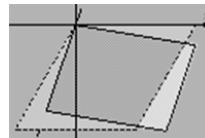
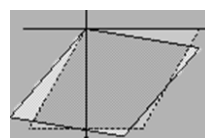
[001000]	[000100]	[010000]	[010100]	[010-100]
				
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tau \end{pmatrix},$ $c_{11} = \frac{2b}{V}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$ $c_{33} = \frac{2b}{V}$	$\begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$ $c_{44} = \frac{2b}{V}$	$\begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$ $c_{11} + c_{22} = \frac{b}{V}$	$\begin{pmatrix} 0 & \tau & 0 \\ -\tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$ $\frac{1}{2}c_{11} + \frac{1}{2}c_{33} + c_{13} = \frac{b}{V}$

Table 3.1: Schématisation des contraintes appliquées pour le calcul des constantes élastiques pour un système hexagonale ainsi que leurs matrices. le  $b = \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_i \partial \tau_j}$  représente le taux de variation de l'énergie en fonction de la contrainte

Table 3.2: Propriétés d'équilibre des cristaux examinés dans ce travail comparées aux données théoriques et expérimentales. Les longueurs cellulaires sont données en Å, le module du bulk et des constants élastiques en GPa

Crystal	ce travail							Expérimental						
	$a\text{Å}$	$c\text{Å}$	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{44}$	$a\text{Å}$	$c\text{Å}$	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{44}$
3C-SiC	4.370	–	385	–	128	–	264	4.359 <sup>a</sup>	–	352 <sup>d</sup>	–	140 <sup>d</sup>	–	233 <sup>d</sup>
2H-SiC	3.089	5.071	536	573	78	31	164	3.076 <sup>b</sup>	5.524 <sup>b</sup>	–	–	–	–	–
4H-SiC	3.091	10.124	530	570	80	33	168	3.063 <sup>c</sup>	10.031 <sup>c</sup>	507 <sup>c</sup>	547 <sup>c</sup>	108 <sup>c</sup>	–	159 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> ref[3], <sup>b</sup> ref[4], <sup>c</sup> ref[6], <sup>d</sup> ref[7]

Les cinq déformations utilisées pour le calcul des constantes élastiques de notre système hexagonal sont regroupées dans le tableau 3.1.2

Nous avons ainsi regroupé les paramètres du réseau et les constantes élastiques dans le tableau 3.2, ils y sont comparés aux data expérimentales existantes. Il est intéressant de constater que nos calculs par la fonctionnelle GGA-PBE sont assez proches de façon inattendue des résultats expérimentaux [3, 4], et cela au sein d'une erreur raisonnable. Comme on le sait, pour un cristal hexagonal, la stabilité mécanique isotrope est jugé à partir de la condition de Born [5]:

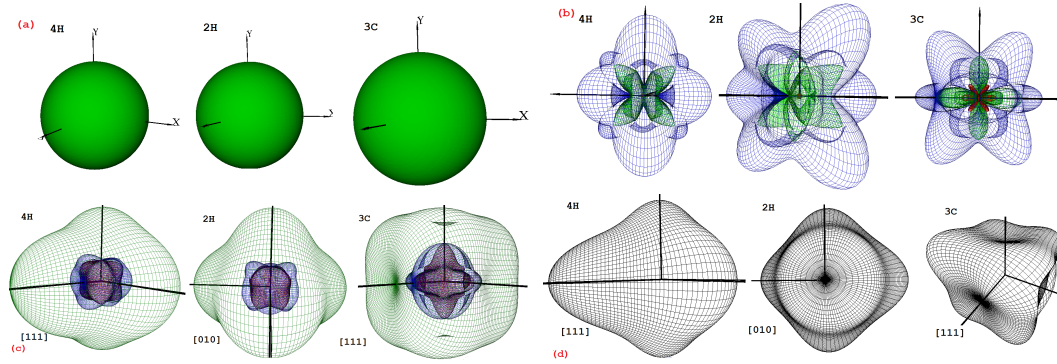


Figure 3.7: Visualisation 3D des dérivées de surface de (a) compression linéaire, (b) le de module Poisson, (c) le module de cisaillement et (c) le module de Young des 3 polytype du composé SiC

$$C_{44} > 0; C_{11} > |C_{12}|; C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2 \quad (3.24)$$

Et pour un cristal cubique de

$$C_{44} > 0; (C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; \quad (3.25)$$

Pour tous nos calculs, l'énergie de déformation est définie positive; comme la prouve la réalisation des critères de stabilité des équations 3.24 et 3.25. Les constantes élastiques calculées des trois polytypes semblent en bon accord avec les données expérimentales existantes [6, 7] ; enfin, il subsiste une certaine surestimation des constantes élastiques issues des déformations à volume conservé et une sous-estimation de celles provenant des déformations de cisaillement; une habitude conventionnelle des calculs issus de la DFT.

Outre leurs importances en tant que propriétés mécaniques (intrinsèques) et fondamentales des solides, les composantes du tenseur d'élasticité,  $C_{ij}$ , sont liées au calcul du comportement anisotrope des composés étudiés. Le module de Young ( $Y$ ) ou le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) dépendent de la direction de mesure dans un réseau cristallin. Sur le plan pratique, l'anisotropie élastique est liée à la fissuration à proximité des joints de grains



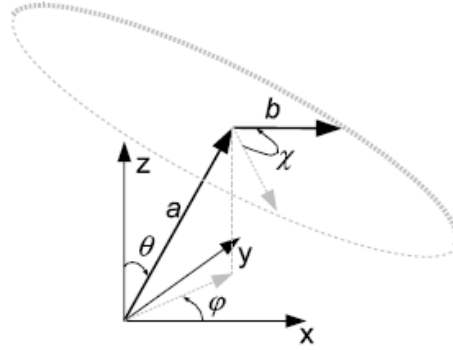


Figure 3.8: Définitions des angles utilisés pour décrire les directions

(sous la forme de microfissures et à la délamination) dans les matériaux polycristallins [8, 9]. Une approche utile pour examiner l'anisotropie élastique est d'utiliser des surfaces mathématiquement dérivées, qui changent leurs formes d'une direction cristallographique à une autre. Ainsi, la mesure dans lesquelles les surfaces changent de forme est indicative d'anisotropie [10]. Pour cet objectif, nous avons calculé le tenseur des compliances élastiques,  $S_{ijkl}$ . Le module de Young peut être ainsi obtenu en utilisant une contrainte purement normale. De même, on obtient le tenseur de rigidité exprimant le tenseur des contraintes en termes de celle des déformations  $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$ . Ici, le tenseur de la compliances inverse du tenseur de la rigidité interprète le tenseur des déformations en termes du tenseur des contraintes  $\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$ . La direction anisotrope peut ainsi être représentée par un point sur la sphère unité (vecteur unitaire  $a$ ), et avantageusement par deux angles  $\theta(0, \pi)$  et  $\varphi(0, 2\pi)$ . Toutefois, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson nécessite une autre direction perpendiculaire (un autre vecteur d'unité,  $b$ , perpendiculaire à la première); ce dernier sera caractérisé par un angle  $\chi(0, 2\pi)$ . De cette façon [10], le module de Young peut être obtenu comme suit:

$$Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{a_i a_j a_k a_l S_{ijkl}} \quad (3.26)$$

où  $a_i, a_j, a_k$  et  $a_l$  sont des matrices de transformation (ou cosinus directrices).

Table 3.3: Le taux de cisaillement ( $G$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le module de Young ( $Y$ ), ainsi que la compressibilité globale  $\beta$  des polytypes du SiC. Toutes les quantités sont calculées dans la notation de Voigt

	$\nu$	$\nu$ (Max/Min)	$Y$	$Y$ (Max/Min)	$\beta$ (Max/Min)	$G$ (Max/Min)
3C-SiC	0.13	0.37/-0.10	474.20	560.92/321.12	1.56/1.56	264.00/1.00
2H-SiC	0.15	0.30/0.04	455.21	569.87/391.85	1.58/1.55	260.21/1.00
4H-SiC	0.14	0.29/0.04	456.79	566.43/399.29	1.57/1.55	256.88/1.00

$$a = \begin{pmatrix} \sin \theta & \cos \varphi \\ \sin \theta & \sin \varphi \\ \cos \theta & \end{pmatrix} b = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \chi - \sin \theta \sin \chi \\ \cos \theta \sin \varphi \cos \chi + \cos \theta \sin \chi \\ -\sin \theta \cos \chi \end{pmatrix}$$

Toutefois, la compressibilité linéaire  $\beta$  suit un schéma légèrement différente, mais est encore plus simple à calculer. Elle peut être obtenue par l'application d'une contrainte isotrope (correspondant à la pression  $p$ ) en forme de tenseur, de sorte que  $\varepsilon_{ij} = -pS_{ijkk}$ . En considérant que l'extension en direction de  $a$ ,  $\varepsilon_{ij}a_i a_j$ , le bêta sera donné par  $\beta(\theta, \varphi) = S_{ijkk}a_i a_j$ . Le taux de cisaillement ( $G$ ) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) sont obtenus à partir des expressions analytiques suivantes [10], voir figure 3.8

$$G(\theta, \varphi, \chi) = \frac{1}{a_i b_j a_k b_l S_{ijkl}}, \nu(\theta, \varphi, \chi) = -\frac{a_i a_j b_k b_l S_{ijkl}}{a_i a_j a_k a_l S_{ijkl}} \quad (3.27)$$

Les grandeurs reliant aux propriétés mécaniques et isotropiques sont ainsi prédites de l'équation 3.26 et rassemblés sur le tableau 3.3. La visualisation (figure 3.7) de ces grandeurs indique un comportement plus au moins isotropique, et pour les systèmes hexagonaux et pour le composé cubique. Nous remarquons sur la figure 3.7(b) que la structure 3D de Poisson montre une faible valeur négative dans la phase 3C-SiC. Toutes les structures ont des compressibilités linéaires positives 3.7(a).

Nous commençons par examiner le module de Young ( $Y$ ), qui est défini comme le rapport de la déformation normale à une contrainte normale sous des conditions de chargement uniaxial. Le module de Young capte ainsi la réponse de la rigidité totale réversible comme dans le cas d'un ressort élastique linéaire de Hooke. Bien que dans un monocristallin, les amplitudes des modules de Young sont en générale directionnellement dépendantes, à savoir anisotrope. Les surfaces de représentation 3-D représentés sur la figure 3.7 (d)

montre clairement que de module de nos cristaux sont indépendant d’aucune direction. Le module de cisaillement ou de la rigidité,  $G$ , représente la résistance contre le changement de forme ou de distorsions géométriques angulaires (à savoir déformation de cisaillement) sous l’influence d’une contrainte de cisaillement, agissant parallèlement à la surface du matériau. Sur cette base, un cadre possédant une «rigidité» structurel plus élevée vers la déformation de cisaillement présenteraient une plus grande amplitude de  $G$ . Conformément aux valeurs de  $G_{max}/G_{min}$  regroupées dans le tableau 3.3, le cisaillement est relativement anisotrope selon les directions  $xy$ . Sous déformation uni axiale (traction ou compression), le rapport de la déformation transversale à la déformation axiale est appelée le coefficient de Poisson, à savoir, le signe négatif désigne une contraction (retrait) connue dans le sens de la direction transversale. Le tableau 3.3 présente un résumé des valeurs maximales et minimales de  $\nu$ . Nous reconnaissons que le polytypes SiC affiche relativement des valeurs qui ne dépassent pas la limite supérieure d’un système incompressible comme le caoutchouc ou  $\nu = 1/2$ , ce qui montre que ce dernier est plutôt un solide compressible.

### **Le 3C-SiC sous l’effet d’une pression non hydrostatique**

Maintenant nous regardons les effets des contraintes non hydrostatiques<sup>1</sup> sur le 3C-SiC. Les calculs ont été effectués à différentes valeurs de contrainte de compression de  $\tau$  allant de 5 à 55 GPa. Quatre types de conditions de contrainte ont été explorées: (i) hydrostatique, où les composantes hors diagonale disparaissent et les trois composantes diagonales correspondent à la pression externe,  $\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz} = -\tau = -p$ , (ii) le long de la contrainte uni-axiale cubique [001], où le seul élément non nul est  $\tau_{zz} = -\tau$ , (iii) contrainte biaxiale uniforme dans la plan (001) où  $\tau_{xx} = \tau_{yy} = -\tau$ , et (iv) le long de la contrainte uniaxiale [111], où les six composants ont été fixés à la même valeur,  $-\tau/3$ . Notez bien que les composantes de la contrainte sont généralement négatives pour la compression. Par conséquent, les valeurs positives de  $\tau$  seront utilisés dans la présentation et la discussion de nos résultats. Il est bien vu que selon la figure représentant l’évolution du rapport  $c/a$

---

<sup>1</sup>Nous portons à la connaissance des lecteurs qu’une étude parallèle (Computational Materials Science 109 (2015) 105–110) a été effectuée sur le même composé durant l’écriture de cette thèse, mais elle traite surtout l’effet de la dilatation que de la pression. Cette dernière confirme la robustesse de nos résultats.

en fonction de la pression, que la contrainte uniaxiale induit une diminution significative du ratio  $c/a$ . Ici, le décalage est opposée lorsque la contrainte biaxiale est appliquée le long de la déformation (001). Ce sont là les effets attendus envisagent les directions des contraintes et le réseau de liaison. La figure 3.9 (a) illustre le comportement du  $c/a$  dans ces conditions non-hydrostatiques. De toute évidence, la pression hydrostatique maintient la cellule unitaire avec la symétrie cubique initiale du 3C-SiC. En ce qui concerne l'application de la déformation uniaxiale [111], la maille est déformée vers une symétrie trigonal dans lequel l'angle de la cellule augmente linéairement pour une valeur de moins de 5% à 20 GPa (voir Fig. 3.9 (b)). En fait, l'effet de la déformation [111] sur la maille cubique du 3C-SiC est faible, et cela, en raison de la liaison covalente forte Si-C qui se situent le long de cette direction, nous voyons bien que cette direction n'est pratiquement pas affectée par les contraintes hydrostatiques et non-hydrostatiques. Reste à comprendre l'effet de l'augmentation ou de la diminution du ratio  $c/a$  par rapport à 1 sur les propriétés électroniques et chimiques que nous allons détailler dans les paragraphes suivants.

### **Transition de phase sous l'effet d'une pression hydrostatique**

Étant donné que tout les polytypes du SiC ont les mêmes plus proches voisins de coordination tétraédrique et que la différence réside seulement quand on parle des second plus proche voisins (voir section 1.0.1). La pierre angulaire de notre étude sera basée sur l'étude de l'effet de la pression sur le composé cubique 3C-SiC. Cette étude pourra être extrapolée aux autres polytypes. Les caractéristiques structurelles et chimiques particulières du réseau de liaison dans le composé 3C-SiC fournissent un pragmatique cas pour étudier l'effet des contraintes. Un grand nombre de plus de 250 variétés polymorphiques ont été identifiés pour le carbure de silicium, 13 sont très bien connu. Notre objectif principal n'est pas d'identifier ces phases ; mais il est intéressant de regarder une transformation particulière, celle vers un état métallique, la phase NaCl.

Il nous semble tout d'abord important de calculer la pression de transition. La figure 3.10 représente la variation des volumes de la phase B3 (zinc blend) et B1 (NaCl) en fonction de l'énergie et le calcul de l'enthalpie en fonction de la pression. Nous remarquons que la valeur prédite donne une pression de  $p_T = 65.9$  GPa. Cette valeur semble éloignée

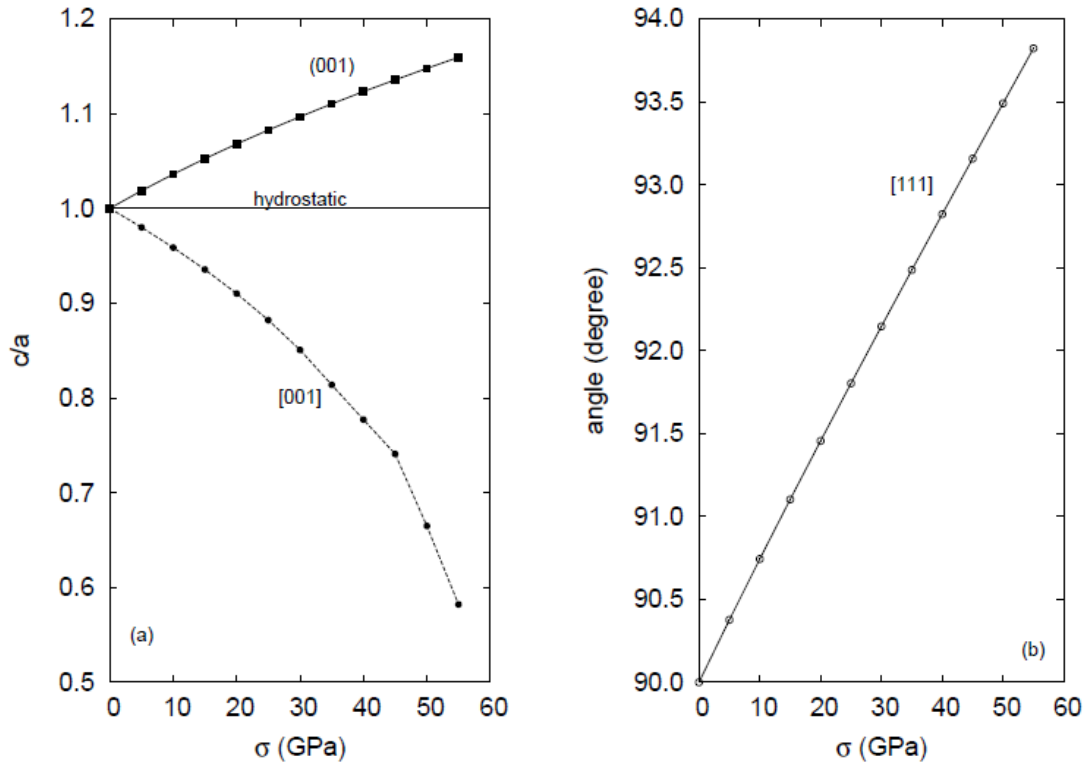


Figure 3.9: Représentation du (a) rapport  $c/a$  et (b) l'angle de la cellule en fonction des contraintes à des conditions hydrostatique et uni axiale et bi axiaux

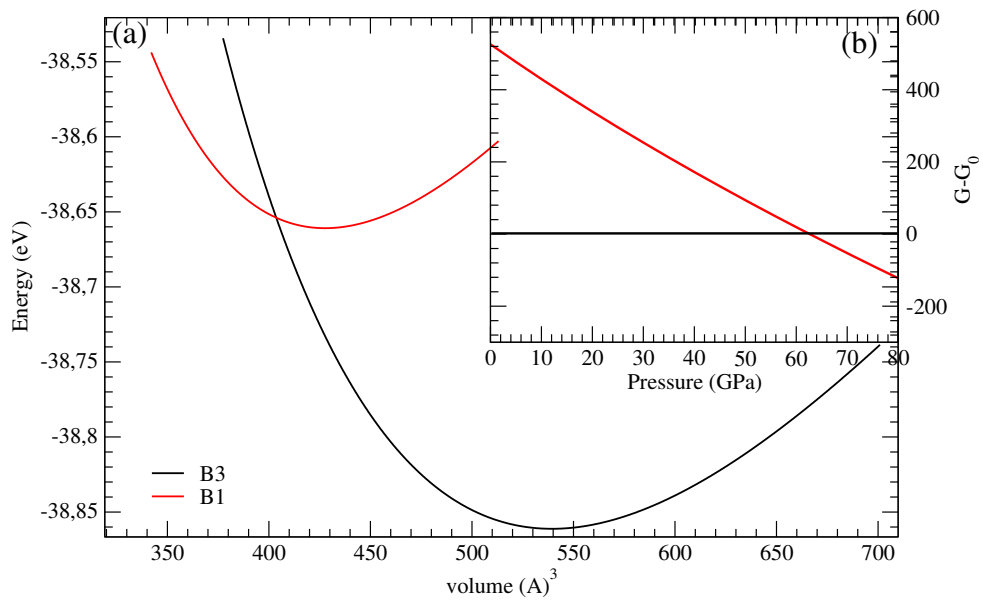


Figure 3.10: Schématisation des parcelles (a) de l'évolution de l'énergie totale en fonction des volumes des phases B3 et B1 et (b) et de la différence d'enthalpie de ces phases du composé 3C-SiC

de celle mesurée par diffraction à rayons X à haute pression de la ref[11] qui donne une valeur proche de 100 GPa. En fait, toutes les prédictions DFT prédisent une valeur proche de 60 GPa dans la gamme de nos calculs *ab initio*. D'habitude, la stratégie standard pour l'évaluation de la stabilité relative des phases à haute pression dans des conditions statiques (à température zéro et du point zéro à contributions vibratoires négligées) est basée sur l'examen de l'enthalpie ( $\Delta G = H = E + pV$ ) en fonction de la pression ( $p$ ) pour différentes phases,  $\Delta G$  peut aussi être appelée énergie de Gibbs. Ce qui conduit à des valeurs de pression de transition éloignées de celles mesurées expérimentalement. Cependant, pour tenir compte des changements qui peuvent intervenir dans l'enthalpie d'activation avec la pression, il est primordial de considérer l'effet de la température.

Expérimentalement, la question de la cinétique de transformations de phase sous pression d'une part, et la question des conditions de synthèse et de la préservation de phases à haute pression, d'autre part, est directement liée à une question très importante de l'hystérésis [12] dans les transformations des polymorphes sous pression. Quoiqu'il en soit, lorsque la valeur critique de la force motrice thermodynamique  $\Delta G$  est atteinte, la transformation entre deux phases devient sans obstacle et athermique. De toute évidence, à un petit stimulus thermodynamique, la barrière ne disparaît pas complètement et pour que la transformation ait lieu; ce résidu de barrière doit être surmonté par le mécanisme d'activation thermique. Notre but dans cette sous-section, n'est ni de donner une étude systématique ni de l'hystérésis ni de la transformation martensitique [13], mais seulement de corriger la façon d'évaluer la pression de transition dans une transformation de phase reconstructive.

### **Calcul de la barrière d'activation du 3C-SiC, transition de phase B3 → B1**

L'approche martensitique est basée sur l'hypothèse que le cristal agit comme un bloc de béton. A la différence des mécanismes de nucléation et de croissance, il n'y a pas de formation de nouveaux domaines, mais le cristal dans son ensemble subit une transition de phase. Ici, les atomes se déplacent en maintenant simultanément une certaine symétrie translationnelle: une unité cellulaire peut être choisie pour décrire cette transformation avec l'exigence d'appartenance simultanément à un sous-groupe commun des structures

zinc-blende type

NaCl type

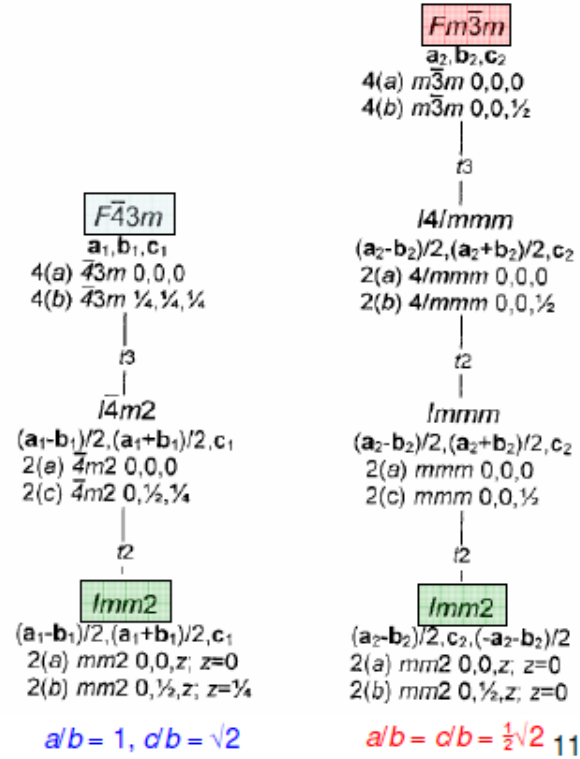


Figure 3.11: Schématisation des relations groupe-sous-groupe du chemin Imm2 entre les phases B3 (sp  $F\bar{4}3m$ ) et B1 (sp  $Fm\bar{3}m$ ).

initiale et finale. Une fois l'unité cellulaire les reliant soit définie, une transformation de coordination et un trajet de transition peut être proposé. Dans cette perspective, l'ensemble du processus est modélisé d'une manière très similaire à un produit d'une réaction chimique.

Il bien connu que la structure B3 appartient au groupe d'espace de  $F\bar{4}3m$ . Et, sa cellule unitaire conventionnelle contient 4 atomes de silicium (Si) et 4 atomes de carbone (C), situés aux positions de wyckoff 4a (0, 0, 0) pour le Si et 4c (1/4,1/4,1/4) pour le C. De même, la Structure B1 appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Sa cellule unitaire conventionnelle est de coordonnées 4a (0, 0, 0) pour le Si et 4b (1/2,1/2,1/2) pour le C.



Ici, Les deux espaces de groupe parents sont le  $F\bar{4}3m$  et le  $Fm\bar{3}m$ , ils ont un sous espace de groupe commun de symétrie(Imm2), voire figure 3.11. Cet espace représente un bon choix [14, 15, 16] pour calculer le chemin de transition de la phase B3  $\rightarrow$  B1<sup>2</sup>. Cette cellule est en relation avec la cellule conventionnelle de la phase B3 par la transformation  $((a - b)/2); (a + b)/2, c$ ; et avec la conventionnelle de B1 par la transformation  $((a - b)/2); c ; (-a - b)/2$ ) [15]. L'atome du silicium occupe le site  $2a(0; 0; z)$ ,  $z_{Si} = 0$  dans les deux structures. Tandis que l'atome C occupe  $2b(0; 1/2; z)$  avec un  $z_C = 1/4$  pour la structure B3 et un  $z_C = 0$  pour celle du B1. Le mécanisme de la transition de phase via la cellule unitaire commune en Imm2, peut être surveillé par une transformation normalisée de coordonnée,  $\xi$ . Son évolution de 0 (B3) à 1 (B1) peut être définie comme suit:  $\xi = [z_C - z_C^{B3}]/[z_C^{B1} - z_C^{B3}]$ ,  $z_C^{B3}$  et  $z_C^{B1}$  étant la coordonnée  $z$  du carbone en B3 et B1, respectivement, et  $z_C$  la coordonnée  $z$  de C à chaque étape du chemin de la transition. Pour déterminer la trajectoire de la transition à une certaine pression, nous commençons avec la structure d'équilibre de B3 à pression fixe. A chaque étape, nous mettons à jour la valeur  $z_C$  et ont optimise les trois paramètres cellulaires (Volume,  $c/a$ ,  $b/a$ ) en gardant les coordonnées des autres atomes fixes<sup>3</sup>.

Les profils de l'énergie d'enthalpie du mécanisme de la transition re-constructive B3  $\rightarrow$  B1 à différentes pressions sont représentés sur la figure 3.12, où  $H$  est représentée en fonction de l'évolution de la coordonnée normalisée de transformation  $\xi$ . Vingt-six valeurs de  $\xi$  ont été considérées. Due a sa symétrie, on peut dire que le profil de la courbe  $H(\xi)$  est plutôt lisse et consistant. L'état d'activation ou de transformation apparaît autour de  $\xi = 0.36$  pour une pression de 65.9 GPa. La barrière d'activation calculée donne une valeur de 0.60 eV  $\sim$  57.89 kJ/mol (plus basse que 100 kJ/mol). L'effondrement du volume dans cette transformation re-constructive est d'environ 18%. A l'état de transition (TS), la réduction de volume est proche de 8%.

Avec l'augmentation du nombre de liaisons de 4 à 6, il y a une division du noyau externe (outer core) du Si dans la phase B1 par rapport à celle de B3. L'émergence de la nouvelle liaison peut être observée autour de  $\xi = 0.36$ . Le nouveau bassin de liaison

<sup>2</sup>L'origine du choix est purement numérique, le Imm2 représente des modifications minimales par rapport aux autres chemins, comme le  $R3m$ , le  $P3_1$  ou le  $P3_2$  [15]

<sup>3</sup>Pour plus de détail nous invitons le lecteur à voir le travail de Ouahrani et al. : Hysteresis and Bonding Reconstruction in the pressure-induced B3-B1 Phase Transition of 3C-SiC. (Soumit au Journal PCCP 2017)

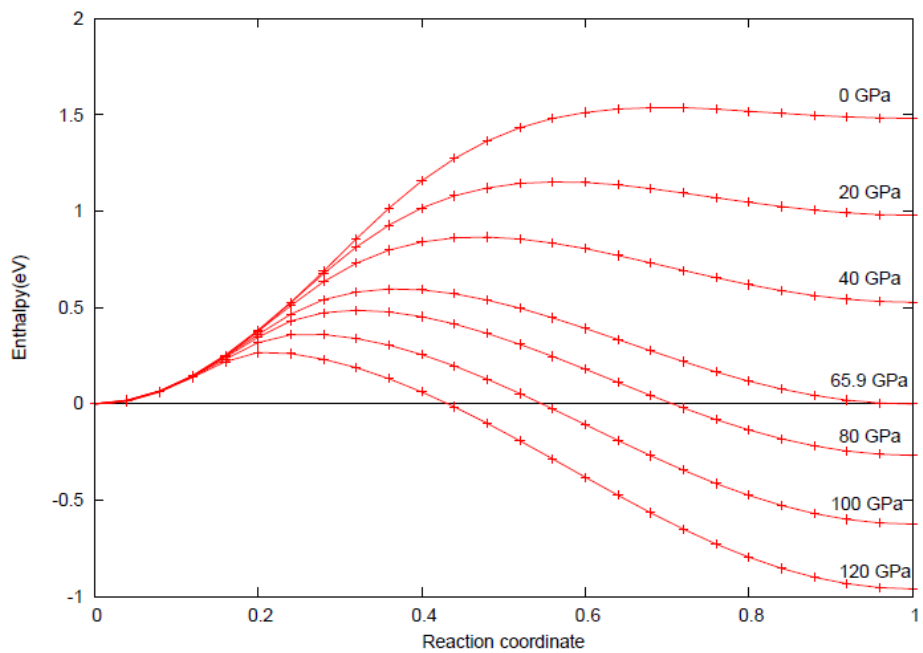


Figure 3.12: Diagramme d'enthalpie le long du trajet de transition pour différentes pressions

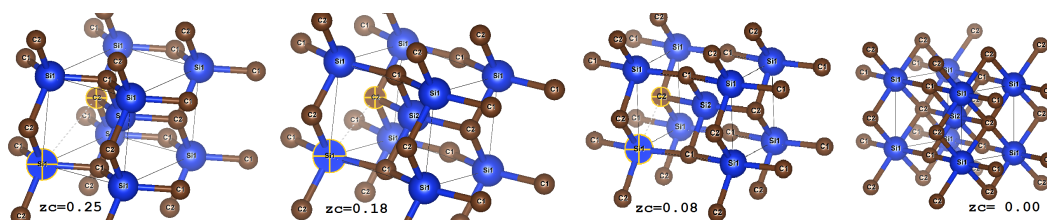


Figure 3.13: Schématisation des changements structurelles de la structure Imm<sub>2</sub> en fonction de quelques positions  $Z_C$

Propriétés des paramètres structurales de la structure Imm2 à ces phases B3 et B1 calculées juste à la pression de transition (paramètres cellulaires et les positions atomiques).

	B3	TS	B1
$a$ (Å)	2.8887	2.9110	2.7010
$b$ (Å)	2.8887	3.4573	3.8194
$c$ (Å)	4.0851	3.1212	2.7010
$V$ (Å <sup>3</sup> )	17.05	15.71	13.93
$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )	–	-1.34	-3.12
$\Delta H$ (eV)	–	0.60	$-8 \times 10^{-4}$

est le résultat du fractionnement du bassin de liaison axial. De ce point, on peut voir que le long d'une liaison équatoriale: une nouvelle liaison se forme le long d'une ligne qui relie l'atome d'indice C(1) avec un atome Si(2), et une autre connexion s'ensuit entre les atomes Si(2) avec C(3) de l'atome de carbone s'approchant de gauche (voire figure 3.1.2). L'optimisation des paramètres de maille du volume et de la différence d'enthalpie entre la phase TS et B3 sont données dans le tableau 3.13.

A la vue de la figure 3.12, le facteur de la cinétique est responsable de la nouvelle phase qui doit être à conditions ambiantes. Donc, il est maintenant possible d'élaborer la courbe d'hystérésis (figures 3.14a et b) de cette transition de phase. Donc, afin de prendre en compte l'effet de la température dans cette transition due à l'effet de la pression ; nous avons utilisé un simple modèle de Debye pour estimer l'énergie vibratoire à chaque pression et la comparant avec le sa hauteur de barrière correspondante <sup>4</sup>. À 1100 K l'énergie vibratoire correspondante est à peu près à la hauteur de la barrière à la transition de la pression calculée (à 0 K) alors que, à 300 K la transition B3 à B1 est prévue à se produire à environ 110 GPa de l'énergie lorsque la contribution vibratoire est égale à sa hauteur de la barrière à cette pression. Inversement le passage de B1 à B3 est sensé se produire à environ 30 GPa. Ces pressions limites dans le cycle d'hystérésis sont bien comparées avec les data expérimentales ( $p_T = 100$  GPa). Le diagramme d'hystérésis du volume est représenté sur la figure 3.14b.

<sup>4</sup>L'astuce est de calculer la différence d'énergie entre le point de coordonnée 1 (B3) et le sommet de la barrière d'activation correspondant pour chaque pression, la courbe en vert sur la figure 3.14a. Et, de même en fait le chemin contraire, en prenant le point de coordonnée 0 (B1), et en calculant la différence d'énergie entre 0 et le sommet de chaque barrière lié à une pression fixe, courbe en rouge sur la figure 3.14a

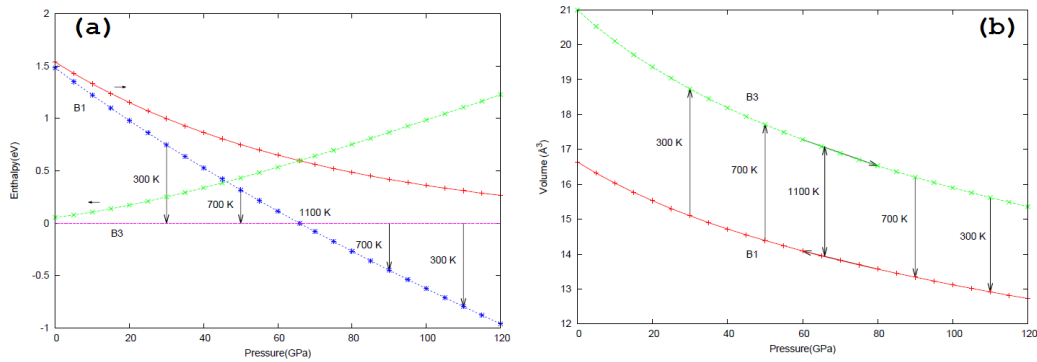


Figure 3.14: (a) schéma d’hystérésis H-P ; (b) Schéma d’hystérésis V-P de la transition de B3 à B1 du composé 3C-SiC

### 3.1.3 Effet de la pression sur la structure de bande du 3C-SiC

Même si de nos jours la DFT est un outil puissant dont les résultats dans de nombreuses applications peuvent être considérés comme de grands succès, il reste malheureusement des zones d’ombre, parmi lesquelles évidemment les problèmes liés à l’effet de la pression sur les propriétés électroniques des solides. On s’intéresse dans cette section, à cette problématique, où nous étudions le comportement du composé 3C-SiC sous l’effet de pression hydrostatique et non hydrostatique. N’étant pas spécifiquement le sujet de ce travail, les résultats de cette étude peuvent être extrapolés sur les structures non cubiques du SiC. Nous présentons sur la figure (3.16), la schématisation des structures de bandes soumises à différentes contraintes hydrostatiques. Ce qui nous semble frappant est que les gap restent pratiquement constants. Remarquons aussi que le gap de valence lui augmente. Or lorsque le composé 3C-SiC est soumis à une pression non hydrostatique par exemple de type uni-axiale  $\langle 001 \rangle$ , on remarque que le gap diminue jusqu’à sa fermeture, voire figures (3.18 a et b). Si maintenant nous regardons bien la région du gap dans le cas de la contrainte uni axiale (3.18 b): on peut voir une sorte de dégénérescence des bandes énergétiques au point de haute symétrie  $\Gamma$ . La question qui se pose est: pourquoi il y a une dégénérescence des niveaux énergétiques de la bande sous l’application d’une contrainte non hydrostatique et pas sous sa forme hydrostatique ? Essentiellement, la réponse à cette question ne peut être sollicitée auprès des considérations de symétrie de cristal du semi-

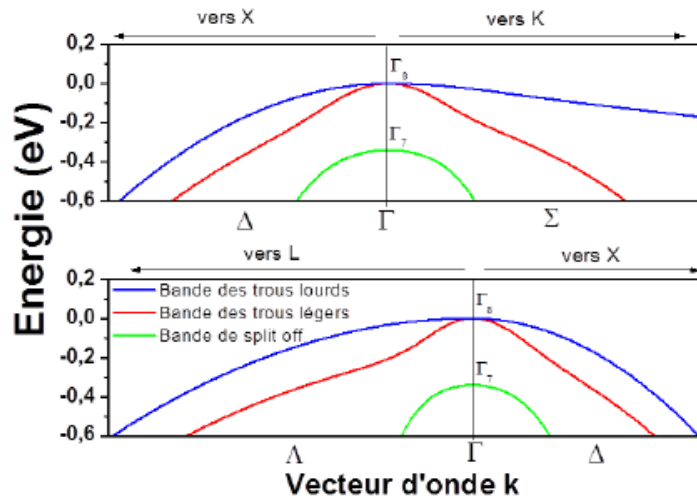


Figure 3.15: Les relations de dispersion des bandes de valence au voisinage du point  $\Gamma$  dans diverses directions de la première zone de Brillouin, Les bandes bleue, rouge et verte sont dites de « trous lourds », de « trous légers » et de « split off »

conducteur. Les dégénérescences de la bande sont définies par la symétrie cristalline du semi-conducteur. Lorsque la contrainte réduit la symétrie originale, certaines dégénérescences sont levées [17], et ainsi, nous voyons un fractionnement ou un split de bandes énergétiques, ici les paliers énergétiques<sup>5</sup> correspondent aux niveaux de trous HH (lourds) et LH (légers), voir figure 3.15. Des considérations de symétrie sont intuitivement simples mais très compliquées quand on la traite d'une manière systématique. L'outil mathématique pour traiter la symétrie est la théorie des groupes. Dans cette section, nous allons enquêter sur la symétrie cristalline du semi-conducteur 3C-SiC et ses effets sur sa structure de bande, puis nous étudierons les modifications induites par les contraintes ou les déformations de pression sur la symétrie de la bande et son splitting. Pour la simplicité, nous allons éviter l'utilisation des concepts abstraits de la théorie des groupes, mais plutôt on traitera la relation qui existe entre la symétrie et les propriétés des structures de bande en utilisant des observations et des exemples simples.

<sup>5</sup>Il est à noter que le niveau  $\Gamma_7$  est bien présent même si il n'est pas claire, ce dernier est cependant bien vue lorsqu'on plot la structure de bande avec une symétrie de système quadratique, voire figure 3.18

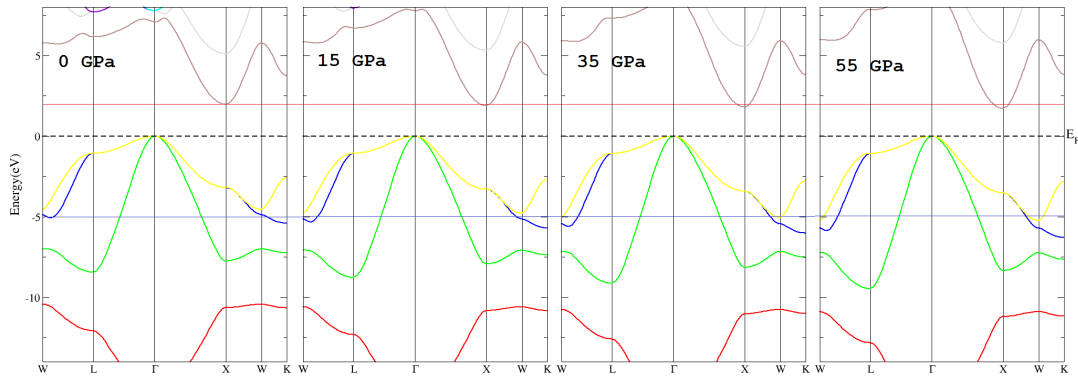


Figure 3.16: Schémas des structures de bande du composé 3C-SiC pour différentes pressions appliquées à des contraintes hydrostatiques. Le trait rouge et bleu indiquent respectivement, l'évolution des niveaux énergétiques des gap des états interdits et de valence

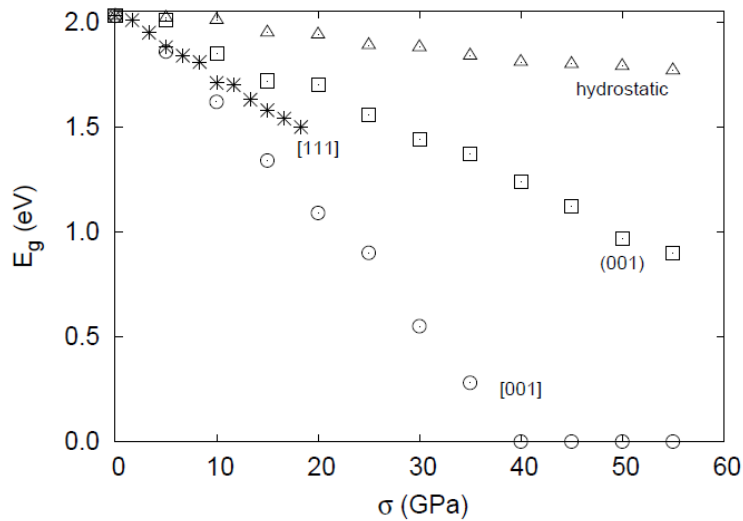


Figure 3.17: Évolution de l'énergie de gap  $E_g$  du 3C-SiC en fonction des contraintes de pression hydrostatique, uni axiale [001] et [111] bi axiales (001)

L'utilisation des fonctionnelles standards, LDA ou GGA donne des valeurs de gap énergétiques sous-estimées de 33% [18]. Dans un effet de remédier à cette lacune, la fonctionnelle d'Engel et Vosko [19] peut mieux reproduire l'énergie du gap expérimental. Puisque cette fonctionnelle est non dépendante de l'optimisation géométrique, c'est-à-dire peut être effectuée pour des calculs à un seul point. Nous avons effectué des calculs de gap pour des contraintes hydrostatiques et non-hydrostatiques et cela dans le but de voir si la nature de la contrainte affecte la valeur du gap. Les gaps calculés pour les structures sous différentes conditions hydrostatiques, uni axiaux et bi axiaux sont représentés sur la figure 3.17. A la pression zéro, nous observons que l'écart entre la bande de valence et de conduction est de 2.00 eV, qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de Goldberg *et al.* (2.36 eV)[20]. En utilisant notre niveau de calcul de la PBE-GGA, la valeur calculée est de seulement 1.37 eV. Cela est dans l'attente normale de la norme des calculs DFT.

A environ 42 GPa, nous avons trouvé un résultat intéressant: la compression le long de l'axe **c** ([001] contrainte uni axiale) conduit à la disparition de la bande interdite dans le polytype 3C-SiC. Nous avons observé que la fermeture du gap en tant que progresse ou la contrainte uni axiale est augmentée. Notons que dans la sous-section 3.1.2, Nous avons montré que le rapport  $c/a$  diminué aussi en permanence sous la même contrainte. Cependant les valeurs des gaps pour les autres différentes contraintes comme (001) et  $\langle 111 \rangle$  ont une faible influence sur le gap. Sur la figure 3.18 c la structure de bande de la phase B1 est aussi représentée, celle-ci est parfaitement métallique.

Pour expliquer cela, il faut se souvenir que les cristaux sont formés par un empilement d'atomes dans un espace 3D. L'empilement obéit à certaines règles. Par exemple, si l'on suppose que les atomes sont des sphères, les empilements des atomes si elles sont étroitement emballés, forment naturellement un plan hexagone, comme illustré sur la Fig. 3.19a, ici les atomes sont marqués par la lettre "A". Quand l'empilement est le long d'une direction perpendiculaire, les atomes peuvent suivre deux options : par couche à une suivante, dans une séquence d'empilement de type "ABCABC ...", ainsi le cristal formera une symétrie cubique, voire figure Fig. 3.19a. Soit, sous une séquence "ABABAB ..." a symétrie hexagonale. La première séquence d'empilement construit un cube (FCC), un réseau à cristal à faces centrées, et le deuxième, construit le réseau cristallin hexagonal.

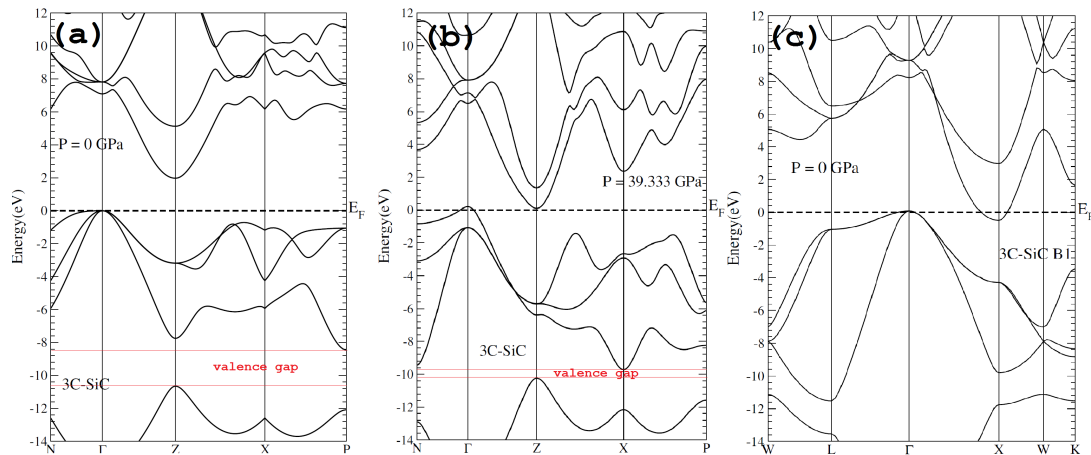


Figure 3.18: Structures de la bande du 3C-SiC à (a) contrainte nulle, phase B3 (b) pour une contrainte uniaxiale [001] de 40 GPa à la phase B3 et (c) pour une pression zéro à la phase B1, il est à noter que les premières structures sont présent à des points de haute symétrie quadratique, espace de groupe P4-2m

Sur la figure 3.19(b), nous représentons une cellule cristalline d'un réseau FCC<sup>6</sup>. Nous pouvons voir que les plans serrés sont dans les plans (111) si nous suivons une convention pour définir les bords de la cellule cristalline le long de la direction  $\langle 100 \rangle$ . Nous devons distinguer les sites atomiques des points du réseau. Un réseau est un tableau géométrique de points générés par un ensemble d'opérations de translations discrètes. La maille élémentaire du réseau de FCC 3C-SiC est schématisée sur la Fig. 3.19b représentée par des lignes pointillées. Pour le composé étudié, c'est un réseau correspondant à deux atomes (Si et C), qui diffèrent par des voisins ou de configuration électronique, et ne sont pas équivalentes géométriquement ou par la voie électronique. Le réseau du 3C-SiC possède ainsi 48 opérations de symétrie, y compris 3 axes quadruple de rotation par l'intermédiaire des surfaces carrées, quatre axes de rotation d'ordres trois à travers les diagonales, et une inversion autour du centre du cube, etc.

Ici, la symétrie a un effet fondamental sur les structures de la bande de cet empilement, à savoir les relations  $E - \mathbf{k}$  dans l'espace des  $\mathbf{k}$ . La symétrie de translation limite les fonc-

<sup>6</sup>C'est un cube avec des atomes à chacun de ces sommets, et également un atome au centre de chaque surface du cube. Les atomes sur les sommets sont dans la couche "A" si nous supposons que les couches d'ombre sont "B" et "C"



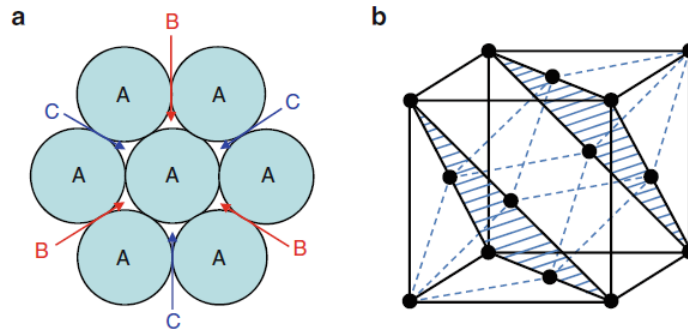


Figure 3.19: (a) Séquence d'empilement atomique compact «A», «B» et «C» (b) La cellule cristalline simple du réseau FCC. Les atomes sont étroitement emballés suivant la séquence d'empilement le long des diagonales du corps "ABCABC ...".

tions d'onde électroniques dans un cristal qui sont de nature d'ondes de Bloch, qui sont des ondes planes modulées par des fonctions périodiques et dont la périodicité suit celle du cristal. Cet effet ne peut pas être facilement représenté graphiquement, mais il impose une loi fondamentale sur les états électroniques dans les solides. Pour une illustration d'une manière plus simple d'un graphique des restrictions de symétrie sur les structures de bandes de l'énergie, nous pouvons considérer que le point de symétrie cristalline (c.-à-d. les points de haute symétrie). Il est tout d'abord important de comprendre que la structure de bande est construite dans un espace réciproque, qui peut être obtenue par une transformation de Fourier d'un réseau cristallin dans l'espace réel. L'espace réciproque d'un réseau réel est aussi un réseau. Un réseau réciproque pour des systèmes 3D et 2D sont représentés sur la Fig.3.20.

Pour le 3C-SiC sous un effet de contrainte hydrostatique, la symétrie du cristal n'est pas modifiée. Ainsi, la tension hydrostatique n'a pas d'effet sur la levée de la dégénérescence de la bande. Si on se concentre sur les vallées de la bande de valence, nous ne verrons pas de levée de dégénérescence de la bande. Cependant, une contrainte hydrostatique a un effet important sur le décalage des bandes interdites. Imaginons juste dans un procédé que lorsque deux atomes sont réunis pour former une molécule tel qui est représenté sur la Fig. 3.21a. L'interaction inter atomique augmente quand ils s'approchent les uns des autres, et donc les états d'énergie liante et anti-liante deviennent plus éloignés dans leur

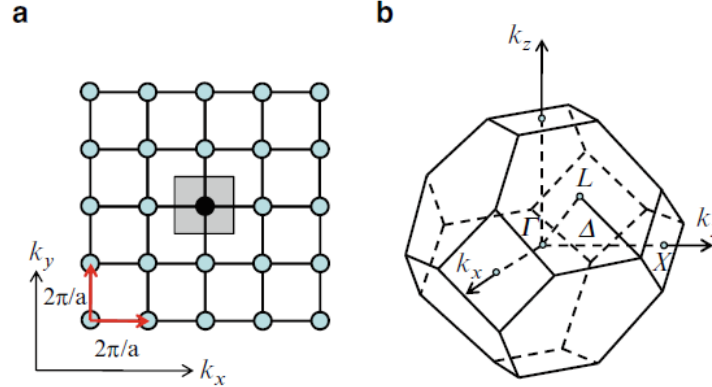


Figure 3.20: La première zone de Brillouin pour (a) un réseau 2D, et (b) un réseau de FCC, avec une Constante de réseau  $a$

énergie. C'est semblable à ce qui se passe lorsque les atomes dans les cristaux sont séparés ou accolés. Donc, normalement quand une contrainte hydrostatique de compression est appliquée, la largeur de la bande interdite du semi-conducteur s'élargit, et lorsqu'une contrainte hydrostatique de traction est appliquée, la largeur de bande interdite diminue. La figure 3.21b montre cette tendance de la dépendance de la bande interdite de la tension hydrostatique pour notre composé cubique. Donc, on peut dire qu'une contrainte hydrostatique change la distance entre les bandes. Cependant, la pression appliquée engendre une certaine augmentation de l'ionicité. Ce dernier effet entre en compétition avec le changement de la longueur des liaisons atomiques et stabilise la largeur du gap dans le 3C-SiC, ce point sera traité de façon approfondie dans ce qui va suivre.

Or, pour une déformation uni-axiale, la symétrie cubique est réduite en une quadratique: entraînant une levée de la dégénérescence de la bande de valence (HL, HH et split off). En général, la contrainte peut induire à la fois une tension hydrostatique et de cisaillement. Nous allons discuter deux types de déformation technologiquement importante, par exemples: la contrainte bi-axiale et la contrainte uni axiale  $\langle 001 \rangle$ . Pour le moment, seule la contrainte  $\langle 001 \rangle$  est considérée. Pour cette dernière, il y a une élévation ou un raccourcissement des bords de la cellule cristalline le long de  $z$  ainsi, modifiant la symétrie cubique en une symétrie quadratique<sup>7</sup>. La contrainte ainsi appliquée dégénère les ban-

<sup>7</sup>Pour cette raison nous avons choisi de représenter la structure de bande dans une symétrie  $I4 - 2m$

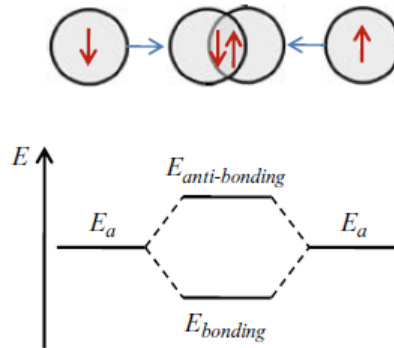


Figure 3.21: Fractionnement entre les états liants et anti-liants pour le composé 3C-SiC

des de valence HH et LH (heavyhole (HH) et lighthole (LH)) ont des bandes cubiques HH et LH distinctes, comme représenté sur la Figure. 3.23. L'effet de dégénérescence est plutôt plus fort pour la contrainte  $\langle 001 \rangle$  que celle appliquée au plan (001) où à la direction  $\langle 111 \rangle$ , ce qui explique la tendance du gap par rapport à la nature de la contrainte appliquée, voir sur la figure 3.17.

L'effet de base de la déformation  $\langle 001 \rangle$  est d'augmenter le chevauchement entre orbitales électroniques adjacentes. Il existe un certain nombre de conséquences de cette augmentation. Dans un premier ordre, il y a délocalisation des électrons, un élargissement des bandes permises de l'énergie et une diminution dans l'ampleur des écarts d'énergie entre les bandes interdites. Pour notre semi-conducteur, il y a une diminution de la résistivité qui peut finalement conduire à un comportement métallique [17]. Telle est l'image classique traitée dans livre de Seitz [21]. Un second effet de la pression non hydrostatique est le déplacement relatif d'un type d'orbital par rapport à l'autre (changement du gap de valence, voir figure 3.18). Puisque, les orbitaux sont différents par leurs numéros quantiques, ils peuvent différer en mesure radiale, ou par un moment d'orbitales angulaires (la forme de l'orbitale), ou en diffus ou en compressibilité. On pourrait s'attendre à ce soit un phénomène assez commun. En termes d'image de bande dans les solides, les décalages relatifs peuvent agir pour augmenter ou pour s'opposer à l'effet d'élargissement de ces dernières. Ces déplacements relatifs affectent également un grand nombre d'excitations

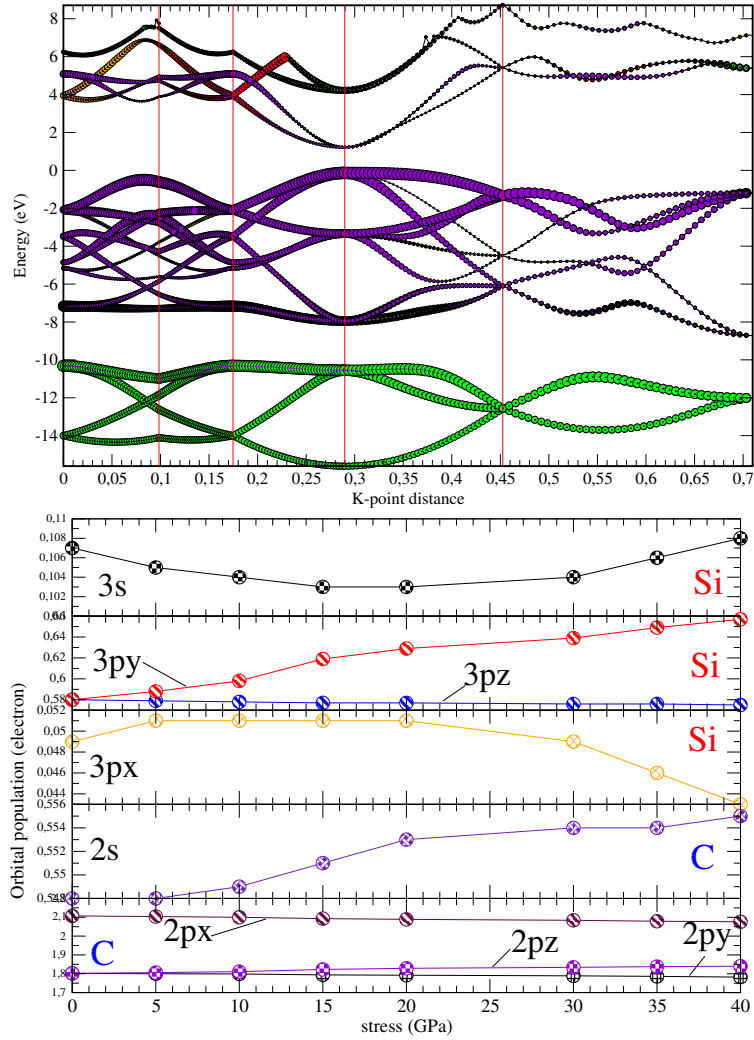


Figure 3.22: En haut distribution des orbitales atomiques sur la structure de bande de la phase 3C-SiC, les couleurs de chaque orbitale est bien explicité dans la figure de leur évolution, le vert étant le C-2s. En bas, évolution des populations des orbitales atomiques en fonction des contraintes uniaxiales  $\langle 001 \rangle$

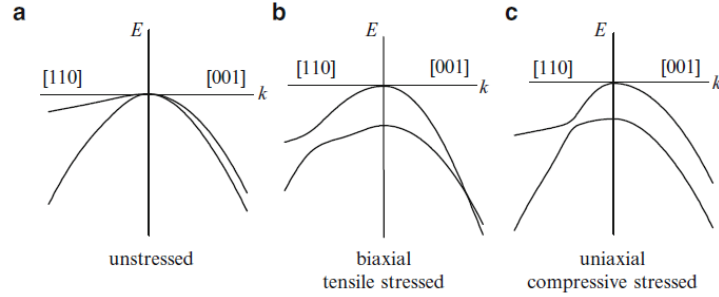


Figure 3.23: Schématisation des bandes énergétiques HH et LH (a) sans contrainte, (b) sous traction biaxiale, et (C) compression uni axiale le long des directions [110] et [001]

d'intérêt en chimie. La figure 3.22, donne l'évolution des orbitales atomiques du 3C-SiC sous l'effet de la contrainte  $\langle 001 \rangle$ . Trois classes d'interprétations possibles sont mises en évidence dans cette monographie. L'un d'eux est le changement dans l'énergie des orbitales vides  $\pi^*$  vis-à-vis l'orbitale occupé  $\pi$ . Une deuxième est la variation de l'énergie relative de l'orbitale  $d$  d'une symétrie par rapport à des orbitales  $d$  de différente symétrie. Le troisième est le changement de l'énergie d'un électron accepteur par rapport à un donneur. Troisièmement, Il se peut y avoir un état excité pas trop élevé en énergie par rapport à l'état fondamental. Puis le déplacement relatif d'un type d'orbite par rapport à l'autre peut être suffisant pour établir un nouvel état fondamental pour le système, ou assez grand pour modifier les propriétés de l'état fondamental par une configuration d'interaction. Cet événement est dit une transition électronique. Comme effets de contrainte sur les bandes de conduction, on remarque que, les bords de la bande de conduction ne sont pas comme les bandes de valence, et différents semi-conducteurs peuvent avoir différents endroits dans la zone de Brillouin, et cela selon leur rapport avec leur interactions covalente et polaires.

## 3.2 Approche microscopique

### 3.2.1 Compressibilité et pression locales, approche par la méthode AIM

Nos connaissances chimiques dictent que la réponse des atomes et des molécules lors des variations de leur environnement est étroitement liée à leur taille. De la définition originale des espèces mou/dur, la réactivité a été associée à une grande/petite taille et à de faible/grande valeur de polarisabilité. Ces relations ont été renforcées au cours des années grâce à de nombreuses études [22, 23], établissant une base importante pour l'analyse de la réactivité chimique en termes de paramètres géométriques. Des définitions engendrées des quantités d'orbitales (par exemple la méthode COHP) ont été pendant longtemps, l'approche la plus commune à la réponse du système aux changements de l'environnement.

Depuis la découverte de la classification périodique par Mendeleïev, l'une des tâches de la chimie a été d'organiser les propriétés de la matière sous une forme de tableau dans une tentative à la fois à comprendre et à développer la science ainsi que la technologie. Compte tenu du fait que la réponse élastique à la pression reste parmi les plus fondamentales attributs de matériaux. Des études phénoménologiques et modèles théoriques ont été élaborées en continu depuis le début du XXe siècle [24, 25] afin d'expliquer et prédire la compressibilité des matériaux cristallins. Un grand nombre des équations standards de l'état en cours d'utilisation pour les solides proviennent de ces œuvres.

Par exemple, il est également bien connu que le module de pression zéro ( $B_0$ ) suit une tendance systématique le long de la classification périodique, qui est en corrélation avec la densité moyenne d'électrons de valence (Le rapport entre la population d'électrons de valence et le volume correspondant) [26]. L'action de la pression sur un solide suit la règle générale : 'a chain is no stronger than its weakest link'. Cela signifie que les régions les plus faciles à comprimer dans le solide sont ceux qui contribuent à une plus grande mesure dans le processus de densification induites par la pression. Il se peut que cet énoncé puisse paraître simple, cependant, il est d'une importance continue d'essayer de rationaliser la réponse des systèmes à la pression hydrostatique. Dans de nombreux cas, la somme sur les contributions de bassin est réduite à un seul terme, le bassin avec

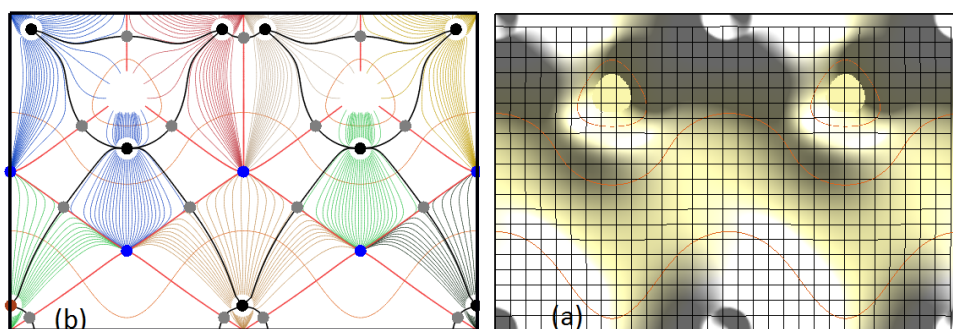


Figure 3.24: à droite, représentation 2D de la densité de charge ( $\rho$ ) du 3C-SiC dans le plan (010); à gauche, flux du laplacien de  $\rho$ , les points en bleu donne les attracteurs NCP et noire BCP

la plus grande compressibilité. Il en est ainsi parce que la plus grande compressibilité est généralement accompagnée par la plus élevée des fractions d'occupation, et le reste des termes devient négligeable.

L'analyse topologique des densités électroniques des atomes et des molécules développées par Bader et collaborateurs introduit une partition de l'espace euclidien dans des régions ne se chevauchant pas et définies par des surfaces de flux de gradient zéro de la densité électronique  $\rho$  voir figure 3.24. La détermination de ces surfaces est réalisée en localisant la position et le type des points de gradient zéro, les points critiques (CP), et les lignes de champ qui les relient. Des points critiques (CP) sont associés à chaque bassin d'attraction dont les lignes de champ partagent la fin ou le début des CP. Ainsi un noyau sera identifié comme le centre de son bassin atomique. Ainsi, un ensemble de points critiques ce dessinent sur notre topologie de la densité  $\rho$ . Le but ultime de la théorie des atomes dans les molécules peut être décrit comme la géométrisation des systèmes moléculaires ou de cristal selon la condition fondamentale de sous-systèmes distincts avec une quantité bien définie. L'observation visuelle de ces sous-systèmes et leurs relations spatiales, fournit des informations précieuses, difficiles à obtenir ou à transmettre par d'autres moyens basés sur une simple visualisation de la densité de charge. La précision dans la représentation des éléments de structure doit être accompagnée par la possibilité de choisir, de souligner ou de minimiser les éléments illustrateur.

Pour commencer, essayons de représenter la topologie de la densité électronique du

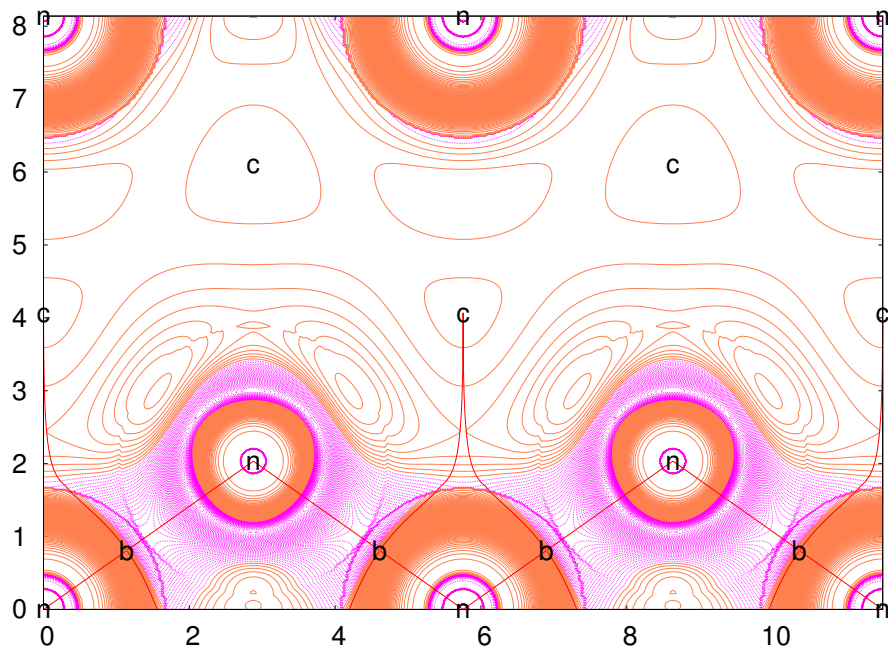


Figure 3.25: Représentation topologique du laplacien (en mauve) et de la densité électronique en orange du composé 3C-SiC dans sa phase B3. On distingue les points critiques (CP), et les lignes de champ qui les relient partageant la structure en plusieurs bassins atomiques



composé cubique 3C-SiC. Pour notre cristal, nous générons des densités d'électrons de valence et des noyaux nécessaires pour mener à bien l'analyse de Bader pour le calcul des charges et des volumes des bassins (pour plus d'explications voir appendice A). Remarquons, que la périodicité introduit de nouvelles perspectives, à savoir:

- (a) le groupe d'espace de symétrie restreint les positions et les types possibles de points critiques CP, comme il se doit. Le nombre total de CP doit obéir à la relation de Morse:  $n - b + r - c = 0$ , avec  $n > 1$ ,  $b > 3$ ,  $r > 3$ , et  $c > 1$ ;  $n$ ,  $b$ ,  $r$  et  $c$  sont respectivement, les nombres de CP nucléaire, de liaisons, d'anneau et de cage.
- (b) Le concept de faisceau primaire apparaît, comme l'ensemble des trajectoires à partir d'un minimum donné et se termine par un maximum donné. Il est la région minimale de l'espace entourée par des surfaces de flux de gradient nul. Toutes les trajectoires (en rouge sur la figure 3.25) primaires, partageant le même noyau de son bassin d'attraction. Dans ces régions, les principes de base de la mécanique quantique sont appliqués. En outre, ils sont topologiquement équivalents à des polyèdres convexes dont les points de cage sont leurs sommets, les points de liaison donnent leurs faces, et les points de cycle leurs bords (voire par exemple figure 3.26)
- (c) Les bassins d'attraction doivent être finis et le volume atomique peut être défini sans ambiguïté. Le problème de trouver les CP est loin d'être anodin, la fonction d'onde analysée doit être très fine pour une étude adéquate, notamment une grille de 0.002 ou plus.

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

Considérons, par exemple, la compressibilité isotherme d'un cristal, définie comme une fonction de la pression  $p$  et le volume  $V$ :

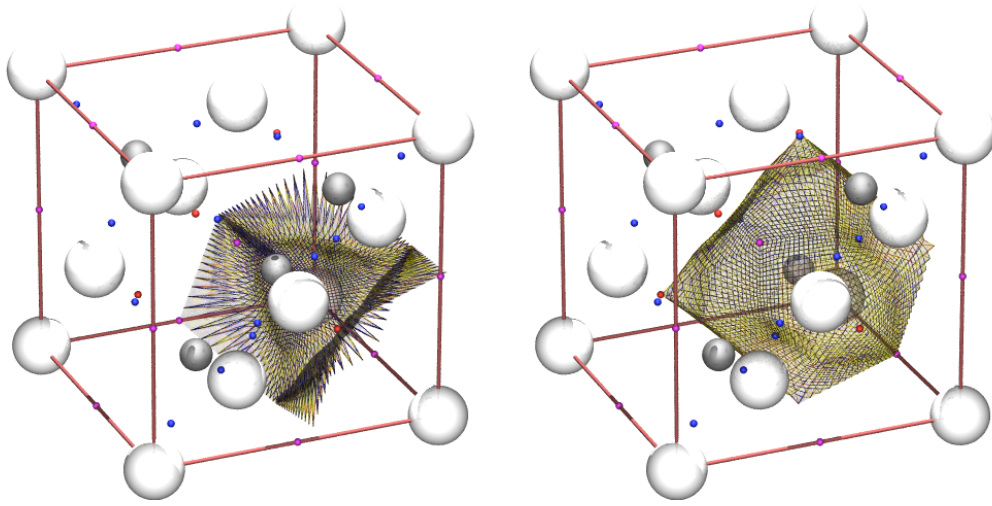


Figure 3.26: Représentation 3D des bassins atomiques dans la cellule conventionnelle du composé 3C-SiC. à gauche le bassin atomique Si et à droite celle du carbone C. Les boules blanche, grise, rouge, bleue et rose étant respectivement : le Si, le C le point critique r (RCP), c (CCP) et b (BCP), le point n (NCP) étant lui même l'atome

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.28)$$

Selon la formulation de la théorie de Bader [27], le volume du cristal,  $V$ , à son tour, peut aussi être décomposé en une somme de volumes associés avec des bassins d'atomes engendrés de la condition du gradient zéro ( $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ ), on a  $V = \sum_i V_i$  (voir figure 3.26). Cette propriété est l'élément clé qui relie les propriétés thermodynamique des cristaux aux différentes quantités microscopiques. Substituant donc  $V$  dans l'eq (3.28) :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \sum_i V_i}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \sum_i \left( \frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \quad (3.29)$$

et en introduisant  $(-\frac{1}{V})$  dans la sommation et en multipliant et en divisant par  $V_i$ ,

l'expression ci-dessus devient:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \sum_i \left( \frac{V_i}{V} \right) \left( -\frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \right) \quad (3.30)$$

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

$$\kappa_i = -\frac{1}{V_i} \sum_i \left( \frac{\partial V_i}{\partial p} \right)_T \quad (3.31)$$

qui est une mesure de la variation de volume du  $i$ -ième atome avec la pression externe par unité de volume. En substituant cette définition dans l'eq (3.30): une expression est obtenue pour la compressibilité du cristal en fonction de la compressibilité atomique,

$$\kappa = \sum_i \frac{V_i}{V} \kappa_i \quad (3.32)$$

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

Habituellement, le module du bulk est interprété en termes, d'une part, de module de compressibilité entre polyèdres cation-anion et, d'autre part, de la connectivité de ces polyèdres à travers les réseaux. Les unités élémentaires ici sont des polyèdres centrés dans la cellule unitaire, donc le module du bulk est supposé constant. La simple relation  $\kappa = \sum_i f_i \kappa_i$ , ( $f_i$  étant le facteur d'occupation) est la base de tous nos arguments : elle montre que les compressibilités locales peuvent être rigoureusement définies par la théorie AIM et que la compressibilité d'un système condensé est une somme pondérée par les volumes des contributions atomiques ou ioniques. Compte tenu de sa simplicité, l'analyse

de l'équation (3.32), les deux facteurs, régissant celle si, fonctionnent généralement côte à côte en accord avec la pensée habituelle. Plus grand est l'atome ou l'ion plus il est moins compressible. Un autre effet intéressant vient du rapport des facteurs d'occupation ( $f_{\Omega}$ ), car si tout atome domine largement la formule unitaire d'un composé ; la compressibilité de l'ensemble du système sera dominée par sa propre contribution, et cela quelle que soit la compressibilité de ses voisins. Cet effet est grandement amélioré si l'espèce qui domine la formule de la cellule unitaire est aussi le plus compressible.

Table 3.4: Volume de la cellule unitaire(Bohr<sup>3</sup>), indice fractionnel( $f_i$ ), bulk locale  $B_i$  (GPa) et compressibilité locale  $\kappa_i$  (TGPa<sup>-1</sup>) des basins ELF et AIM du composé 3C-SiC

	$f_i$	$V_i$	$\kappa_i$	$B_i$
Si(AIM)	0.25648	35.1594	7.2648	137.6487
C(AIM)	0.74352	101.9273	3.4652	288.5839
Total		137.0867	4.4397	225.2385
V(Si-C) ELF		510.727	4.4012	227.2115

Au moyen de la partition topologique induite par la densité d'électrons, nous pouvons évaluer les charges et volumes associés aux atomes Si et C et cela lors de l'application de la pression hydrostatique. Le résultat obtenu (voir tableau 3.4) donne une image d'un composé ionique avec une charge totale transférée de Si à C de 2.67 électrons à la pression zéro et 2.78 électrons à la pression 60GPa. Par conséquent, l'élément le plus électronégatif et le carbone, pièces de théâtre du rôle de l'anion dans le composé 3C-SiC. Par conséquent, la fraction d'occupation du Carbone est de (75%) dans la cellule unitaire est supérieure à celle du Si (25%). Ce résultat ne change pas beaucoup en variant la gamme de la pression appliquée de 0 à 60 GPa.

L'évolution des volumes atomiques nous permet d'évaluer l'équation atomique de paramètres d'état pour chacun des atomes C et Si, voir figure 3.27. Nos calculs montrent que le plus grand module de compressibilité est celui de l'atome C ( $B_0(C) = 288$  GPa,  $B_0(Si) = 138$  GPa). En fait, une fois que les fractions d'occupations sont prises en compte, il se trouve que l'anion est celui qui contribue le plus à la compressibilité du composé. Dans l'ensemble, On peut dire que la QTAIM offre une description cohérent du

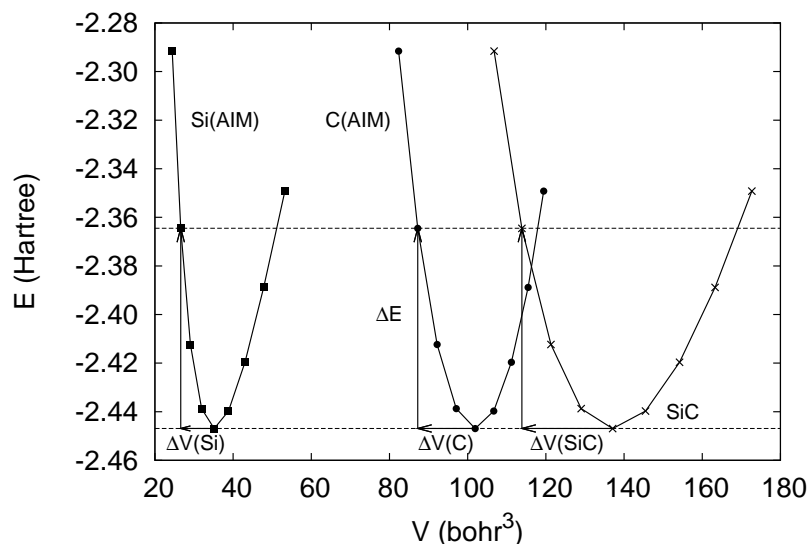


Figure 3.27: Evolution de l'énergie totale en fonction des volumes de bassins Si et C, et totale du composé SiC en formule unitaire dans sa phase B3.

3C-SiC en termes d'ions dont les charges et volumes sont affectés par la pression hydrostatique similaire à ce qui se passe dans de nombreux autres composés analysés avec ce formalisme.

Tenant compte de la définition de  $p = \left(-\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$  et  $p_i = \left(-\frac{\partial E}{\partial v_i}\right)_T$  [28] (pressions thermodynamiques et locales<sup>8</sup>, respectivement): la plus grande pression correspond à la réduction du volume le plus petit, et, par conséquent, une plus grande résistance mécanique de l'atome (ou Bulk). Nous voyons que l'atome Si a la plus faible valeur de cette réduction, suivie par celle de l'atome C, et par le volume de la cellule unitaire du composé. Selon ces propositions, les atomes de silicium sont ceux avec la plus grande résistance mécanique à la compression dans le polymorphe du 3C-SiC. On peut établir une relation entre les pressions atomiques locales et la pression macroscopique thermodynamique (figure 3.27). Selon cette figure, on peut stipuler que l'énergie fournit un moyen pour évaluer

<sup>8</sup>Concept récemment établi par Ouahrani et al., voir Ref [28]

la résistance des régions chimiquement significatives de la cellule unitaire à la contrainte appliquée. Compte tenu de l'augmentation induite par la pression en énergie à partir de la valeur d'équilibre ( $\Delta E$ ), la réduction du volume de la cellule unitaire par unité de formule (SiC) peut être considérée comme une somme de  $\Delta V(\text{C}) + \Delta V(\text{Si})$ .

Nous avons déjà vu dans la première partie de ce chapitre, voir section (3.1), comment l'application de la pression non hydrostatique a causée une fermeture de gap dans le composé 3C-SiC. Malheureusement, très peu d'informations sont disponibles pour interpréter se comportement sans ambiguïté. Au vu de ces considérations, il apparaît indispensable que cette métallisation soit décrite en faisant appel à un cadre théorique capable de la reproduire correctement dans les différents environnements chimiques rencontrés durant l'application de la contrainte uni-axiale [001]. En faites, nous pouvons déterminer un paramètre décrivant la charge globale transférée en faisant la moyenne des rapports entre les charges atomiques nettes et les états d'oxydation nominal, on peut calculer exactement via un indice donné, le degrés d'ionicté  $\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)}$ . La figure 3.28, montre l'évolution du degré d'ionicté en fonction de la contrainte [001]. En plus, on ait aussi capable de calculer le degré de délocalisation de la fonction d'onde électronique via le paramètre de flatness. Portons notre attention sur la figure 3.28. On peut tout de suite noter qu'il ya une relation étroite entre la métallisation et l'ionicté. En fait, sous haute pression, l'ionicté devient plus grande et les liaisons atomiques diminuent. L'ionicté provoque des changements importants dans les propriétés des semi-conducteurs. Une plus grande ionicté affecte l'interaction de Coulomb entre les ions et également l'énergie du gap fondamental dans la structure de bande électronique. Lorsque l'ionicté est suffisamment grande, le matériau devient métal. L'interaction de Coulomb croissante entre ions provoque une augmentation de l'énergie de cohésion du cristal qui favorise la fermeture du gap.

### **3.2.2 Le Profile de la fonction de localisation électronique *ELF* sous une pression**

Sans compréhension fondamentale de l'utilité de la fonction ELF pour comprendre l'effet de la pression, cette section pourrait être malle assimilée par le lecteur. Pour cette raison,

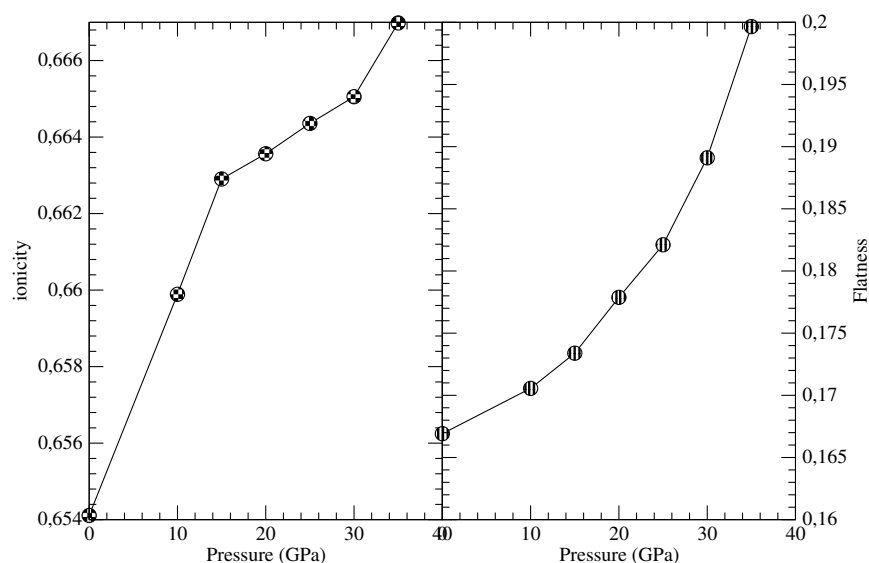


Figure 3.28: Évolution des rapports (à gauche) d'ionicité et (à droite) du flatness en fonction de la pression hydrostatique

nous allons essayer d'argumenter notre travail par des exemples concrets, par exemple : moléculaire, ionique, covalent et métallique. Prenons par exemple les simples régimes des motifs de liaison présents dans les solides représentés sur la figure 3.29. La relation de l'énergie de liaison universelle selon le modèle de UBER [29, 30], établit les corrélations entre la densité d'électrons, la force de liaison, et le module du bulk de la matière. Par conséquent, nous pouvons supposer que les régions à densité électronique moyenne faible sont les candidats naturels les plus affectés par la pression. Selon cette connaissance chimique, ces régions peuvent être identifiées clairement avec des flèches sur chacun des systèmes de liaison de la figure 3.29. Si nous passons maintenant à la représentation de l'ELF à 1D, voir figures 3.30, on constate que dans tous ces cas, les régions correspondantes aux bassins avec des valeurs ELF inférieures à 1, et plus spécifiquement avec la plus grande couche extérieure ou les bassins ELF sont pas négligeables. Ces profils ELF valent la peine d'être décrits en détail. Par exemple celle du cristal moléculaire diatomique  $N_2$  (voire 3.29b). On se référera seulement à la moitié gauche de la courbe du faite de son aspect symétrique par rapport à  $R(N_2-N_2) = 0.5$ , où  $R$  est une longueur de coordonnées réduite. Les deux plus hauts maxima sont associés aux cœurs ou shell K (électrons de

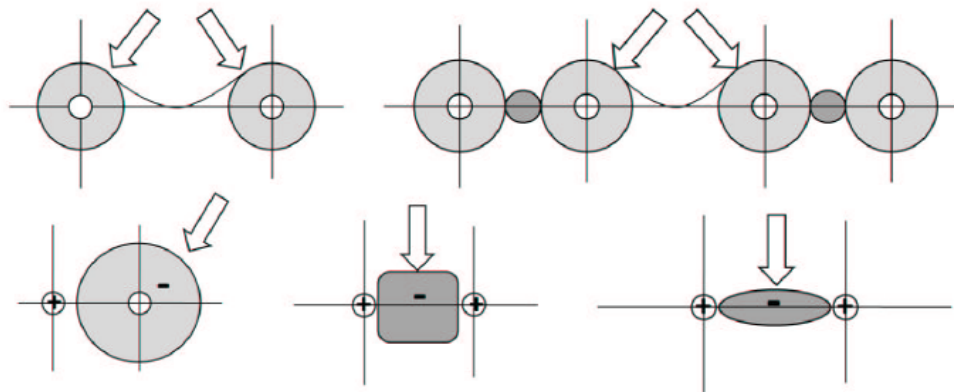


Figure 3.29: Motifs de liaison dans les solides. De gauche à droite et de haut en bas: monoatomique moléculaire, diatomique moléculaire, ionique, covalente, et le métal. Les flèches indiquent les bassins à la pression sensible. Les régions foncées représentent les électrons partagés, plus légers pour les électrons non partagés, et les blancs pour électrons du noyau.

la couche peuplée par  $1s^2$ ) des deux atomes d'azote. Entre ces deux pics, il y a un bassin de liaison avec des électrons très localisés correspondant à la triple liaison  $N_2$ . Les plus intéressantes caractéristiques apparaissent dans le bassin dont les flèches y sont pointées. Ce sont les bassins des électrons lone paire, qui se propagent vers l'autre molécule  $N_2$ . Un premier point celui d'ordre 'un' se trouve entre les deux, et la valeur de ELF en ce point est négligeable. Cette description reflète l'état du solide moléculaire avec des fonctions d'ondes fortement orthogonalisées comme dans le  $(N_2)$ , ce qui résulte en l'absence de circulation de charges entre les molécules  $N_2$  lorsque la pression est appliquée: la loi de Pauli empêche l'apparition de chevauchements intermoléculaires. La même chose arrive dans le monoatomique du cristal Ne et entre les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  dans le NaCl, voir 3.30c.

Le résultat le plus intéressant est que seul l'extérieur d'une partie des bassins des profile ELF sont comprimés. Cela peut être interprété comme le résultat du au principe de Pauli qui empêche les électrons de se mélanger avec le noyau. Par conséquent, d'une part, une distance minimale entre orbitales non orthogonalisées est préservée et la compression n'affecte pas tout le profile ELF. D'autre part, la structure de cœur est également maintenue, de sorte que seule une partie de la valence pouvant englober la pression est lo-



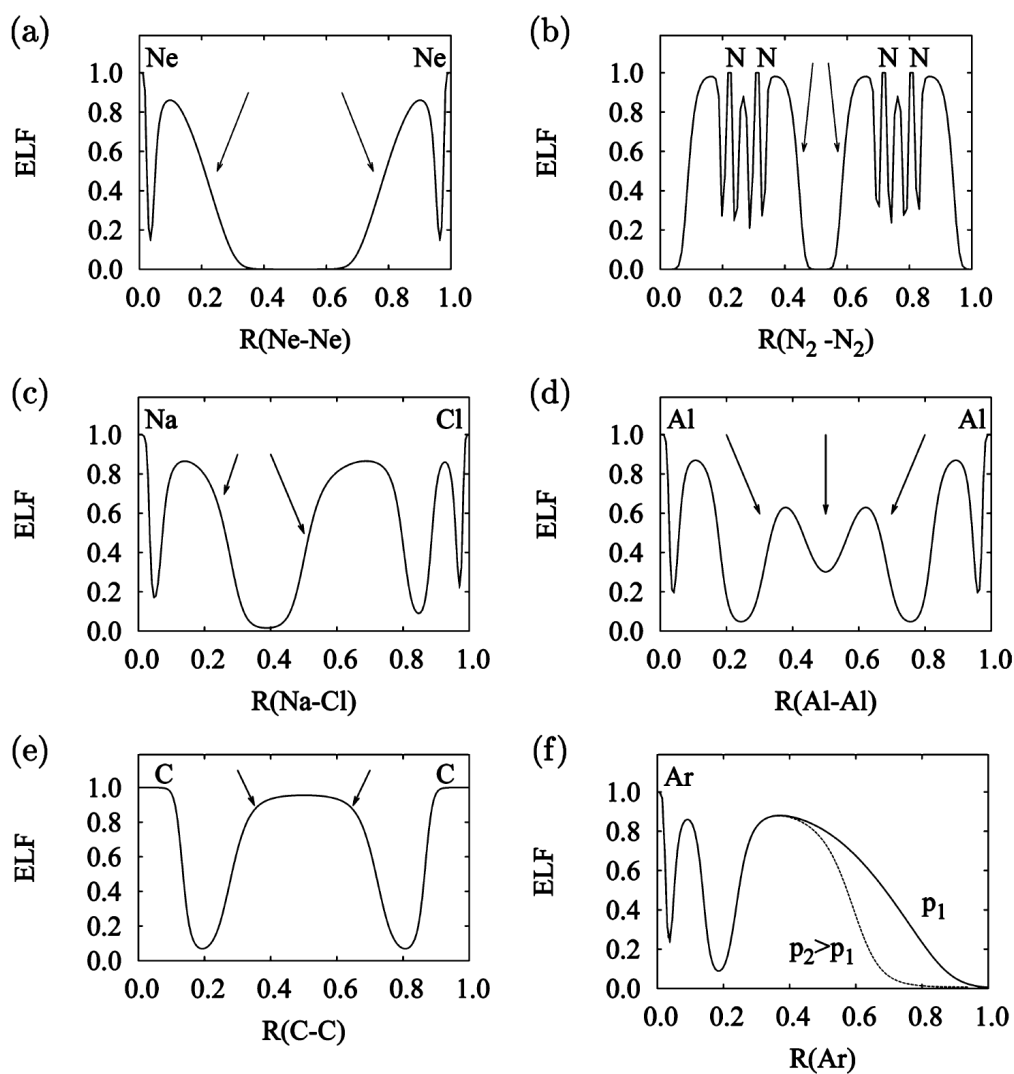


Figure 3.30: Profils ELF le long de la voie de liaison dans les solides: (a) monoatomique moléculaire (Ne), (b) moléculaire diatomique ( $N_2$ ), (c) ionique (NaCl), (d) métal (Al) et (e) covalente (C-diamant), (f) moléculaire monoatomique (Ar) à deux pressions. Les flèches pointent dans les bassins sensibles à la pression.  $R$  est la distance réduite (relative) de coordonnées, à l'exception de Ar, où  $R$  est en Å.

calisée. En outre, en raison de la nature de ces bassins monosynaptique la seule partie qui est affectée est la queue, comme illustré sur la figure 3.30f. En outre, nous devons garder à l'esprit que ces bassins de couches fermées et de lone paire (dative) contiennent des électrons de même spin et de nouveau, la répulsion de Pauli rend difficile leur compression. En ce qui concerne les solides métalliques et covalents, le profile ELF 1D, peut clairement illustrer la structure des d'électrons de couches des atomes (valeurs élevées de ELF pour la couche s K dans le diamant C et pour la couche K et L dans le Al) avec une liaison bassins entre eux marquée avec les flèches de pression. Dans les deux cas, la valence appartienne à deux bassins (ou plusieurs) atomes de carbone, de sorte que, à la fois la densité et l'ELF ont des valeurs élevées le long de la direction de liaison et les deux contours du bassin sont soumises à la compression. En outre, étant donné que ces bassins sentent plusieurs forces de potentiel venant des atomes voisins, ils sont confinés dans des régions plus petites de l'espace, qui conduisent évidemment à de plus petites compressibilités. Les haute valeurs de l'ELF du bassin de liaison dans le diamant C, révèlent des électrons très localisée avec des liaisons C-C directionnels (dans le centre de la liaison), alors que dans le Al, les valeurs inférieures de l'ELF sont associés aux électrons délocalisés entre les différents bassins de liaison produisant un minimum dans ce profile 1D. (voir Fig. 3.30d et e). Notez que la population de charge, la densité moyenne d'électrons, et les valeurs ELF sont plus faibles dans les métaux que dans les liaisons de bassins covalentes car dans les éléments métalliques : le nombre d'électrons de valence (jusqu'à 3) est également plus faible, et les électrons de valence sont pas complètement jumelé (paired).

**Traitement de la liaison atomique du SiC avec le modèle BCM** De nos jours [31], il est clair qu'il existe une relation entre les propriétés microscopiques et macroscopiques de la compressibilité des matériaux cristallins. Par exemple, Gilman [32] a été appelé à faire la séparation entre cœur et valence et souligna que la densité d'électrons de valence et sa moyenne (le rapport entre la population d'électrons de valence et le volume correspondant) est le paramètre clé de cette propriété. En fait, la compressibilité macroscopique est intimement liée à la nature des liaisons chimiques et les électrons de valence. Cependant, le modèle de traitement de ces électrons diffère si on s'intéresse à un composé ionique, covalent ou métallique. Étant donné que le silicium de carbure est considéré comme un

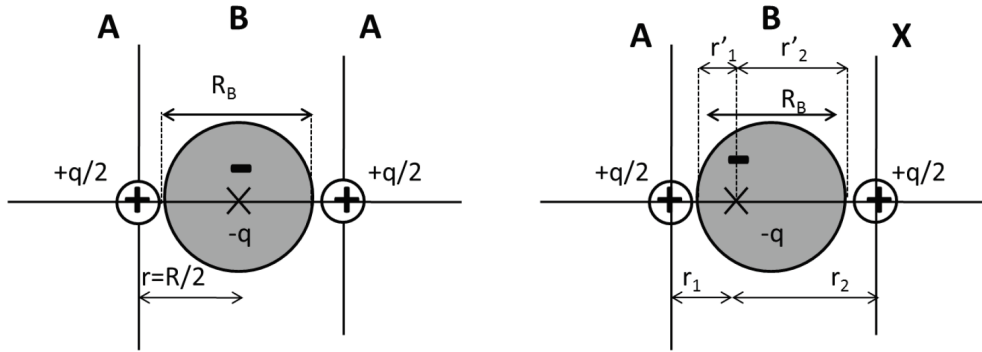


Figure 3.31: Modèle BCM pour une molécule homonucléaire  $A_2$  (à gauche) et hétéronucléaire  $AX$  (à droite). La signification des principaux paramètres représentés sur ces figures sont détaillé dans le texte.

composé covalent, il est primordial d'emprunter un point de vue assez particulier, par exemple en reliant le formalisme de l'analyse topologique au *Bond Charge Modèle* (BCM) [33] connu aussi par le modèle de liaisons fortes et liaisons faibles <sup>9</sup>.

Dans le formalisme BCM [33], on peut approcher une molécule diatomique homonucléaire ( $A_2$ ) par deux noyaux tenant chacun une charge positive de  $q/2$ , avec une charge de la liaison entre eux valant  $-q$ . Cette charge qui se déplace librement le long d'une longueur de la liaison  $R_B = \nu R$  qui est une fraction ( $\nu \lesssim 1$ ) de la distance inter-atomique  $R$  (voir la figure 3.2.2 (à gauche)). L'énergie associée à ce modèle a des distances proches de l'équilibre ( $R \simeq R_e$ ), est donnée en unité atomique par :

$$E(q; R) = E_0 + E_1 + E_2 = 2E_A - \frac{Cq^2}{R} + \frac{D'q}{R_B^2} \quad (3.33)$$

où  $E_0$  représente l'énergie du cœur (ce qui équivaut à  $2E_A$  pour une molécule  $A_2$ ), Ici  $E_1$  se réfère à l'interaction coulombienne attractive et  $E_2$  est liée à l'énergie cinétique des électrons de la liaison approximée à une forme de particules dans une boîte de longueur  $R_B$ . Les constantes sont indépendantes et données par (voir [33] pour plus de détails),

<sup>9</sup>à l'origine (BCM) est liée Modèle électrostatique de la liaison ionique

$C = \frac{4}{7}$ ,  $D' = \frac{\pi^2}{2m}$ . Les paramètres  $q$  et  $\nu$  sont déduits des mesures empiriques de la force harmonique constante,  $k_e$ , et de la distance d'équilibre,  $R_e$ .

Afin d'adapter ce modèle à des molécules diatomiques hétéronucléaires de la forme  $AX$ , ou même à des molécules homonucléaires asymétriques; deux considérations doivent être prises en compte. D'une part, la polarité de la liaison peut influencer sur la situation de la charge de la liaison (Figure 3.2.2(à droite)), Ici  $r_1$  et  $r_2$  représentent les distances des charge à partir des deux atomes A et X. D'autre part, la charge positive sur chacune des deux noyaux sera différent de  $\frac{1}{2}q$  par  $\frac{1}{2}\delta$  et  $-\frac{1}{2}\delta$  [34]. Les changements induits par la différence d'électronégativité,  $\Delta\chi = \chi_A - \chi_X$ , dans  $E_2$  sont négligeables, mais le shift de charge de la liaison donne lieu à des changements notables dans les interactions de Coulomb:

$$E_1 = \frac{q^2}{2} \left[ \frac{(1 - \delta^2)}{2R} - \frac{(1 + \delta)}{r_1} - \frac{(1 - \delta)}{r_2} \right] \quad (3.34)$$

de sorte que l'énergie totale se lit comme suit:

$$E = E_A(q, \delta) + E_X(q, \delta) + \frac{q^2}{2} \left[ \frac{(1 - \delta^2)}{2R} - \frac{(1 + \delta)}{r_1} - \frac{(1 - \delta)}{r_2} \right] + \frac{D'q}{R_B^2} \quad (3.35)$$

La détermination des paramètres du modèle:  $q$ ,  $\delta$ ,  $r_1/r_2$  et  $R_B$  s'est une question de choix. Probablement, la méthode la plus longue a été de tenir compte de l'électronégativité des atomes comme le montre Parr et al. [35, 36].

Pour notre composé, le 3C-SiC dans sa phase zinc blende; on voit bien que ce dernier obéit à la formulation  $AXB_4$  ( $B$  étant l'entité de la liaison) et est représenté par une coordination quadruple. Donc, selon le formalisme du BCM, l'énergie de ce composé peut être étudiée par un couple de liaisons des deux atomes Si et C comme

$$E_{SiC} = E_{Si}(q_B, \delta) + E_C(q_B, \delta) + E_B(q_B, \delta, R_B) \quad (3.36)$$

$$E_B = -\frac{Mq_B^2}{R_B} + \frac{4D'q_B}{R_B^2} \quad (3.37)$$

où  $M$  est la constante de Madelung du réseau du 3C-SiC avec des charges  $2q_B(1 + \delta)$  et  $2q_B(1 - \delta)$  sur les sites atomiques Si et C, et  $-q_B$  à chaque position de la liaison. Nous devons se rappeler que  $E_{Si}$  et  $E_C$  comptent pour l'énergie des électrons de cœur correspondants non impliqués dans la liaison Si-C, et, en pratique, sont indépendants des paramètres géométriques. La meilleure modification introduite pour l'application du BCM dans les solides est la présence d'une somme infinie, soit pour toute espèces chargée, ici Si, C et B, qui est intégrée dans la constante de Madelung. Il est également important de mettre en évidence qu'en raison de l'inclusion de la charge de la liaison dans la sommation, la constante de Madelung devient dépendante d'elle, puisque la position de la charge de la liaison ne correspondra pas à une position de Wyckoff particulière, sauf bien-sûre pour les systèmes des solides homonucléaires. Il est intéressant de souligner ici que cette expression est similaire à l'expression de l'énergie classique de Madelung pour les cristaux ioniques. Cependant, dans notre cas, l'équation est faite en termes d'entités de Lewis (c-à-d : noyaux et liaison chimique du SiC) au lieu des ions.

Pour calculer la constante de Madelung du composé tétraédrale 3C-SiC, représentons son profil ELF à son état d'équilibre<sup>10</sup> (voire figure 3.32). Au commencement trouvons la configuration électronique de la liaison Si-C: Donc étant donné que l'atome C et Si possèdent les configurations électroniques suivantes, C:  $1s^2 2s^2 2p^2$  et Si:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , la liaison Si-C donne une configuration  $sp^3$ , avec une couche (K pour le  $1s^2$ ) pour l'atome C et deux couches pour l'atome Si, une pour le cœur (K pour le  $1s^2$ ) et une autre représentant le cœur externe (outer core), (L pour le  $2s^2 2p^6$ ).

Le profil de la fonction de localisation unidimensionnel le long du chemin de la liaison Si-C montre clairement l'existence d'une liaison de bassin (localisation électronique)  $V(C-Si)$  entre le noyau de C (couche K-cœur) et celui du noyau extérieur (outer core L) et le noyau de l'atome Si (couche K) (voir Fig. 3.32).

Maintenant schématisant les paramètres  $R_B$ ,  $r_1$  et  $r_2$  sur le profil ELF 1D et 3D et

---

<sup>10</sup>Ici, il est primordial d'informer le lecteur que, dans le but de calculer les profils ELF, tous les calculs effectués, ont été menés grâce à l'utilisation d'un pseudo-potential tout électrons plus une contribution des cœurs.

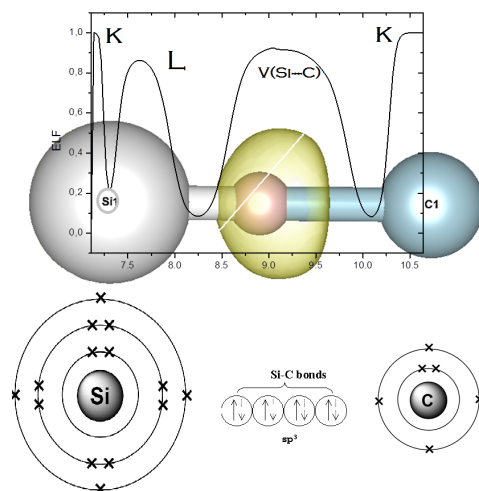


Figure 3.32: Représentation ELF 3D et 1D relative à la liaison Si—C ainsi que de sa configuration électronique. Les couches atomiques sont aussi indiquées sur chaque domaine de localisation existant

caractérisant la liaison covalente (voir Fig. 3.33). Nous voyons bien que  $R_B$  offre une bonne mesure de la taille de la liaison partagée. Les valeurs typiques pour des liaisons covalentes sont d'habitude dans la marge de 1 Å. En analysant la figure 3.33, nous pouvons obtenir des valeurs de  $R_B = 0.970$  Å,  $r_1 = 1.074$  Å, et  $r_2 = 0.810$  Å. Notez que, le maximum de l'attracteur ELF=0.9, est un peu déplacé vers la position de l'atome Si en raison de la plus grande électronégativité de l'atome C,  $r_1 > r_2$  cela est due au fait que le Si possède une couche extérieure L (outer core).

Pour donner une interprétation rigoureuse du profil présenté sur la figure 3.33, nous avons tenu à construire d'autres profils pour un ensemble de composés covalents. Pour la comparaison, le profil ELF le long de la ligne internucléaire du composé  $C_2$  est aussi mis en évidence à côté de celui de notre composé, figure 3.34. Dans les cas homonucléaires du  $C_2$ , le maximum local se trouve dans le centre de  $R_B$  et  $r_1/r_2 = 1.0$  (voir la figure 3.34d). Au contraire, dans le cas hétéronucléaire du 3C-SiC, le profil ELF est déformé et le maximum de la liaison (ou l'attracteur ELF qui donne la probabilité de la localisation des paires d'électrons) n'est plus placé dans le milieu de  $R_B$  (voir la figure 3.34c). On peut constater qu'une valeur similaire de  $R_B$  peut être obtenue pour tous les composés

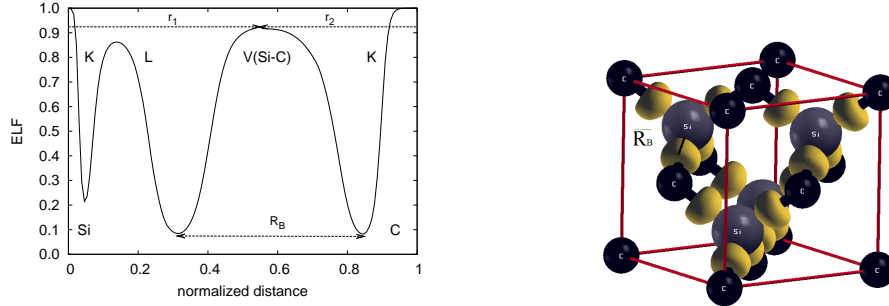


Figure 3.33: (À droite) une représentation tridimensionnelle de l'isosurface ELF le long des liaisons covalente Si-C dans la cellule B3 3C-SiC. (à gauche) la définition des paramètres du modèle de charge des liaisons relatives à des longueurs  $R_B$ ,  $r_1$  et  $r_2$ .  $R_B$  représente la taille du bassin de la liaison covalent et  $r_1$  et  $r_2$  représentent respectivement les distances des cœurs des atomes Si et de C au maximum de le bassin de liaison

Table 3.5: localisation de la liaison ( $r$ ), de longueur de la liaison ( $R_B$ ), de la constante de Madelung ( $M$ ) et de la charge de la liaison ( $q_B$ ) de certains composés covalents binaires

$AX$	$r_2$ (Bohr)	$r_1$ (Bohr)	$R_B$ (Bohr)	$q_B$ (electron)	$M$	$E_B$
SiC	2.01	1.55	1.832	1.98	9.356	-9.556
AlP	2.34	2.04	2.047	1.96	8.925	-8.206
AlAs	2.47	2.13	2.068	1.88	8.028	-8.068
AlSb	2.71	2.32	2.201	1.96	7.304	-6.810
GaAs	2.75	1.86	2.101	2.15	7.662	-9.008
GaSb	2.61	2.40	2.074	2.04	6.764	-7.538
$X$	$a$ (Bohr)	$r_1/r_2$ (Bohr)	$R_B$ (Bohr)	$q_B$ (electron)	$M$	$E_B$
C	6.722	1.00	1.773	1.950	10.856	-11.644
Si	10.623	1.00	2.134	1.950	8.577	-7.623
Ge	10.692	1.00	1.985	2.100	7.414	-8.625

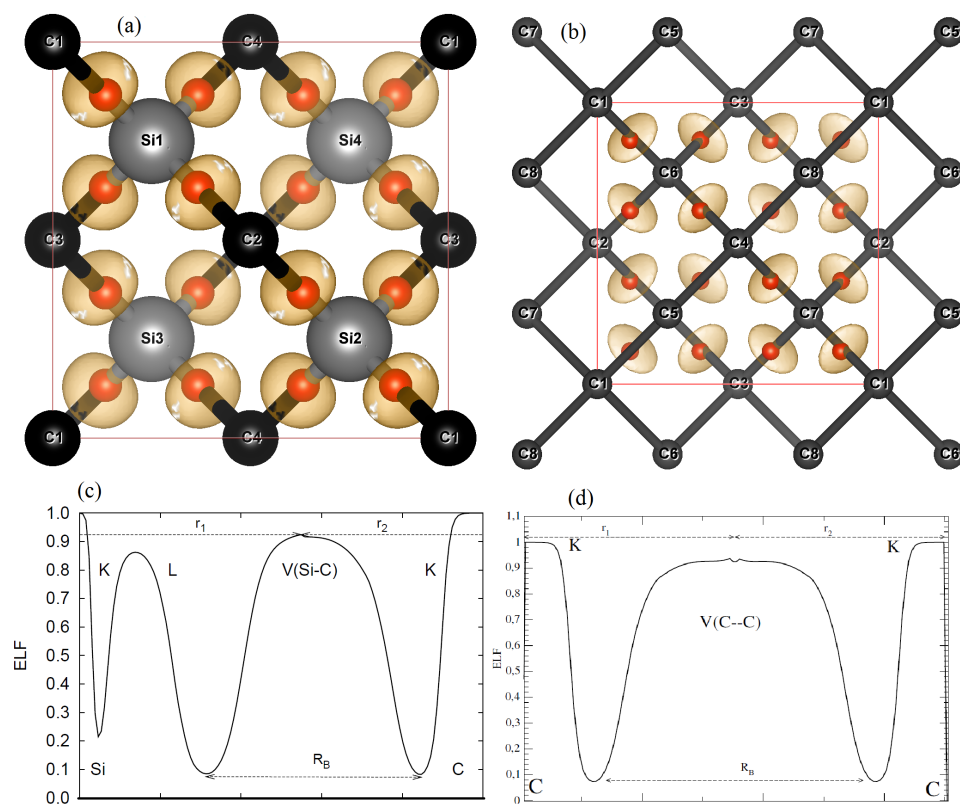


Figure 3.34: En haut, une représentation 3D de l'isosurface ELF des composés covalents carbure de silicium à gauche et du diamant à droite. En bas, leurs profils ELF 1D. Sur les structures 3D, la boule en rouge représente la position de l'attracteur ELF, elle est bien centrée sur la liaison, dans le cas parfait du diamant mais, à cause de la différence d'électronégativité elle est décalée vers l'atome Si dans le cas du 3C-SiC. Les profils 1D schématisent bien les longueurs montrant bien que les longueurs  $r_1$  et  $r_2$  sont semblables dans le cas du diamant.



Table 3.6: Intégration des volumes et charges des bassins ELF du composé 3C-SiC à pression zéro

basin	volume (Bohr <sup>3</sup> )	population électronique (électrons)	multiplicité
C(Si1)	0.032	2.2528	2
C(C1)	0.821	2.1057	2
V(Si-C)	22.662	1.989	8

avec des numéros de regroupement ( $r_1/r_2$ ) autour de 1.0 Å. Cela signifie que la taille de la liaison (au moins le long de la direction d'interliaisons) ne dépend ni du paramètre du cristal, ni des deux atomes impliqués dans le lien. Le tableau 3.5 rassemble l'ensemble des quantités mesurées,  $r_1$ ,  $r_2$ , et  $R_B$  pour un groupe de composés covalents avec différentes configurations électroniques. Nous observons que des ratios  $r_1/r_2 \approx 1$  sont obtenus pour les familles purement covalentes.

Pour obtenir la charge associée aux entités ELF du 3C-SiC, nous avons effectué une intégration des bassins électroniques semblable à celle effectuée pour une intégration AIM, voire tableau 3.6. Une valeur de proche se 2 électrons est trouvée dans presque toutes les liaisons, voir tableau 3.6. Ce qui confirme la nature covalente de ces dernières. La valeur énergétique de  $E_B$  peut aussi être déduite de nos calculs *ab initio*, et finalement la constante de Madelung, calculée à partir de l'équation (3.37), voir le tableau 3.5. On peut conclure que même si la constante de Madelung intervient originalement dans l'étude des cristaux ioniques, pour permettre de quantifier le potentiel électrostatique de l'ensemble des ions; elle peut aussi être généralisée pour des cristaux covalents si elle est pondérée par une analyse ELF et cela par le biais d'une interprétation microscopique.

**Le modèle BCM et la pression** Pour en revenir au problème de l'effet de la pression, nous avons calculé les paramètres  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_1/r_2$ , et  $R_B$  en fonction d'une contrainte hydrostatique, voire figure 3.35. Selon le modèle BCM, la charge de valence est distribuée le long des liaisons chimiques, donc,  $R_B$  est la quantité qui devra montrer la plus grande compression, car elle représente la taille de valence qui est chimiquement, la partie la plus sensible lorsque la pression est appliquée. Toutefois, ce paramètre est peu influencé par la pression hydrostatique dans le composé 3C-SiC. Cela peut être traduit par le fait que le

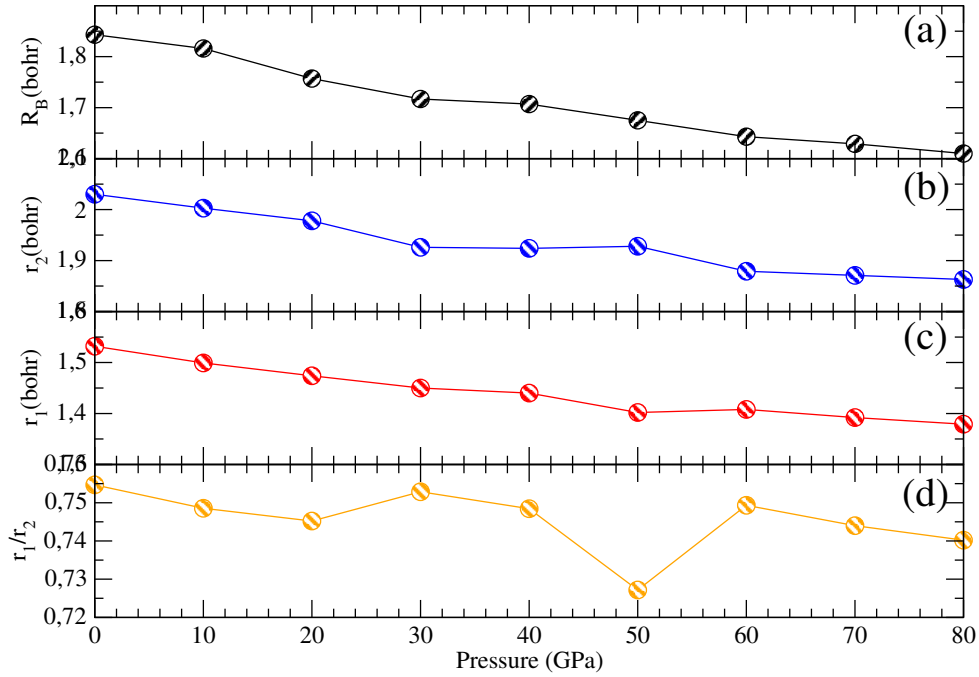


Figure 3.35: Évolution des longueurs  $R_B$ ,  $r_1$  et  $r_2$  et du rapport  $r_1/r_2$  en fonction de la pression non hydrostatique  $\langle 001 \rangle$

SiC est très dur, ce qui explique la valeur assez importante de son Bulk modulus ( $>200$  GPa). Si on analyse le tableau 3.5, on peut s'attendre à ce que le composé le plus dur devra avoir le  $R_B$  le plus petit. Selon le rapport  $r_1/r_2$ , le composé SiC n'est pas complètement covalent comme les composé C, Ge ou le Si mais plutôt covalent polaire, et cela, à cause de la différence d'électronégativité entre le C et le Si.

Sur les figures 3.36a et b, nous donnons les profils ELF du composé 3C-SiC le long de la direction [111], pour deux formes de contraintes: hydrostatique et non hydrostatique, selon la direction [001]. Il est intéressant d'indiquer les valeurs des deux distances C-Si impliquées dans ces parcelles. A 0 GPa, la distance du C-Si ( $d_s$ ) est la plus courte, environ 1.881 Å, alors que ( $d_l$ ) est la plus grande de 5.644 Å. à 40 GPa,  $d_s = 1.741$  Å et  $d_l = 5.224$  Å. Cependant, lors de l'application d'une contrainte uni axiale [001] de 54 GPa, la réduction des distances  $d_s$  et  $d_l$  est inférieure, de 1.863 et 5.581 Å, respectivement. L'ensemble du profil ELF est très similaire à celui de la pression hydrostatique. Cela

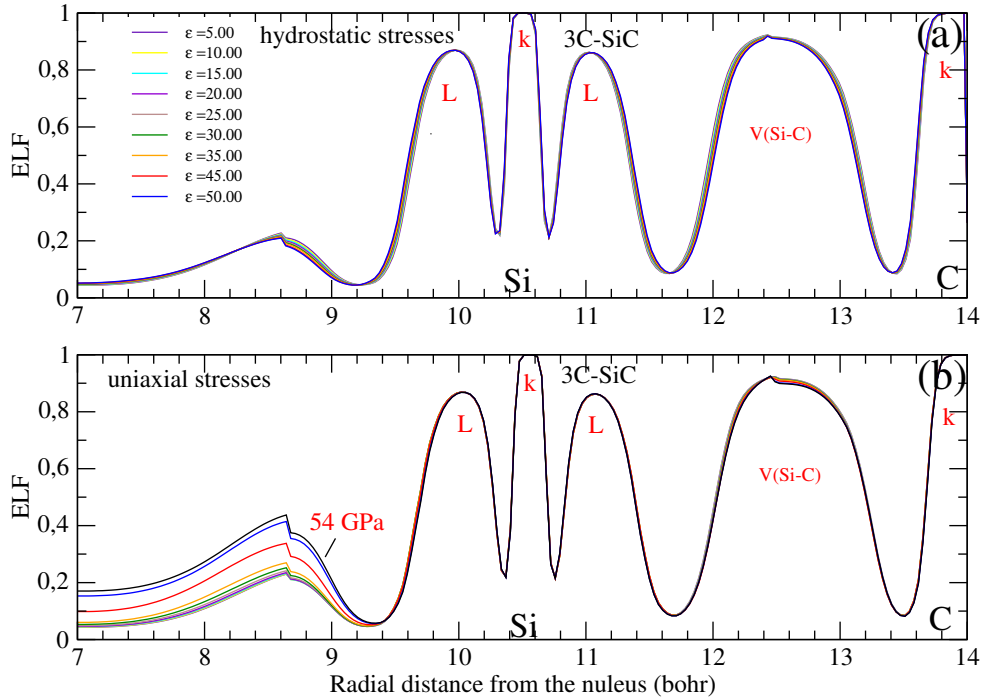


Figure 3.36: Évolution du profil ELF 1D du composé 3C-SiC dans la direction  $\langle 111 \rangle$  en fonction de la pression hydrostatique en haut et non hydrostatique en bas

implique que lorsqu'on comprime le 3C-SiC: ses liaisons covalentes (Si-C) restent fortes. Ce fait vient aussi expliquer le module  $B_0$  assez élevée de ce polymorphe (227 GPa), supérieure à d'autres composés ioniques binaires comme le MgO avec un  $B_0 = 160$  GPa. Si on prend en compte les résultats des deux approches, QTAIM et de l'analyse ELF, nous pouvons conclure que le réseau de liaison du 3C-SiC est covalent polarisé.

Le plus frappant dans notre analyse du profil ELF, est que lors de l'application de la déformation uni axiale  $\langle 001 \rangle$ , une augmentation significative de la localisation électronique dans la région de non connexion entre les atomes du silicium et du carbone se produit. Sous cette condition uni axiale, des valeurs de l'ordre de 0.2 dominent le profil ELF, et cela dans une large région le long de cette direction [111]. Ceci est une forme indicative du plateau ELF entourant la liaison covalente Si-C, semblable à l'image ELF entre les cœurs dans les métaux. Nous associons l'apparition progressive du profil ELF=0.2, à la diminution notable du rapport  $c/a$ , induite par la même contrainte uni-axiale [001] précédemment

décrite sur la figure. 3.9. Cette corrélation vaut la peine d'être soulignée car est liée à des changements dans la structure électronique dont il sera question dans la dernière partie de ce chapitre. La question qui se pose, est puisque les liaisons covalentes dans le 3C-SiC, ne sont pas très sensibles au pression non hydrostatiques donc pourquoi cette métallisation. En faite, le principe général dans le processus de la pression induit une densification sur les solides, prédit un raccourcissement des distances entre plus proches voisins même si aucune des transitions de phase ne se produisent. Ce raccourcissement est accompagné d'une augmentation du potentiel chimique ( $\mu$ ) du SiC.  $\mu$  augmente toujours avec la pression, et, dans l'ordre de le garder aussi bas que possible, le volume est aussi réduit. Mais cette réduction donne une augmentation de l'énergie électronique jusqu'à ce qu'un équilibre final soit atteint. Dans les métaux et les matières solides covalentes comme est le cas ici, le rapprochement entre les atomes réalise, une réduction faible des volumes des bassins de liaisons.

### 3.2.3 Calcul des interactions faibles du 3C-SiC sous contrainte par la méthode NCI

L'émergence des interactions non covalentes affichant les interactions dispersives lorsqu'on augmente la déformation uni axiale [001] peut être détectée dans les parcelles donnant la DGR en fonction de la densité multipliée par le signe de  $\lambda_2$  (voir figure 3.37). Le pic situé à environ -0.04 identifie la liaison covalente Si—C et, celle-ci est clairement maintenue constante sous l'augmentation de la déformation uni axiale. Cela indique que ce lien (Si—C) ne change pas son caractère, confirmant ainsi les résultats trouvés précédemment par l'analyse ELF. D'autre part, les interactions non covalentes se trouvent dans la gamme de [0–0.02]. Dans la figure 3.37, nous voyons bien que les positions des pics (sign  $(\lambda_2)\rho > 0$ ) se décalent légèrement vers les valeurs de la densité la plus élevée sous l'effet de la contrainte. Ces pics sont associés à des domaines d'interactions non covalentes entre les positions atomiques et liaisons covalentes Si-C. Cela est bien schématisé et indiquée dans la représentation 3-D de la figure 3.39( $s = 0.2$ ).

En un mot, une valeur de  $s$  cut-off proche de zéro, typiquement  $s < 0.5$ , est dans le but de récupérer toutes les interactions non covalentes dans le système, à savoir toutes les

pointes des parcelles 2D. l'isosurfaces du gradient de la densité donne lieu à des domaines fermés dans l'espace moléculaire qui mettent en évidence l'espace de localisation des interactions au sein du système. Étant donné que les iso-surfaces 3D sont, par définition, des régions de faible gradient réduit, la densité est presque constante dans ces derniers. A ce stade, cependant, les types d'interaction qui correspondent aux différentes iso-surfaces ne sont pas apparents. Afin de discriminer entre eux, la densité orientée par le signe de  $\lambda_2$  est en outre utilisée (comme dans le Plot 2D). Un schéma RGB de couleurs (rouge-vert-bleu) est choisi pour classer les interactions, où le réseau est utilisé pour les interactions stables, bleu et vert pour les interactions faibles délocalisées. L'intensité de ces couleurs (à savoir la profondeur de la couleur) est associée à une densité plus élevée et localement conséquente à une interaction plus forte. Les changements observés sur les pics du plot 2D sont clairement illustrés par des formes et de tailles croissantes de l'isosurfaces du NCI. Globalement, ces interactions ne jouent aucun rôle significatif dans la cohésion de 3C-SiC, qui est dominée par un réseau de liaisons covalentes polarisées. Cependant, ces interactions faibles pourraient être responsables de la stabilité relative des différents polytypes sous l'application de contraintes hydrostatiques ou non hydrostatiques.

Une question à laquelle aucune analyse n'a pu y répondre jusqu'ici, est quelle est la nature des interactions qui se situent aux pics entre 0.04 et 0.06. Nous savons bien que la surface non-covalente s'étend à travers les vides de la structure 3C-SiC, ce qui crée un réseau similaire à celui des liaisons covalentes. Cependant ce réseau est bien clair dès la pression zéro a un isosurface élevé comme  $s = 0.3$ , voire figure 3.38 (il ya un effet stérique si se forme dans le cas de  $P = 40 \text{ GPa}$  <sup>11</sup>. On sait aussi que ces interactions

---

<sup>11</sup> L'effet stérique provient du fait que chaque atome contenu dans une molécule occupe un certain espace. Si certains atomes sont amenés trop près les unes des autres, il y a un coût énergétique associé à ce rapprochement. En effet, une certaine quantité d'énergie est requise pour faire se chevaucher les nuages des lobes orbitaux électroniques (répulsion de Pauli ou de Born). Et ce coût énergétique affecte la forme normale de la molécule ainsi que ses propriétés lors d'une réaction chimique. Selon la nature des liaisons covalentes d'une molécule, les lobes orbitaux adoptent également une distribution spatiale non sphérique autour de l'atome, ce qui induit des directions de placement relatif privilégiées qui minimisent les superpositions de lobes appartenant à des atomes voisins. La molécule adopte alors (en absence d'un apport d'énergie extérieure) des formes tridimensionnelles spécifiques pour certaines orientation où ces interactions montrent un minimum local d'énergie, les transitions entre ces états étant possibles soit avec l'augmentation de la température (vibration propre de la molécule), soit le voisinage d'autres ions ou molécules (notamment dans un cristal), soit l'exposition à un champ électromagnétique suffisant pour réorienter les lobes polaires, soit encore de façon plus radicale par effet photoélectrique provoquant des transitions d'orbitales et la reconfor-

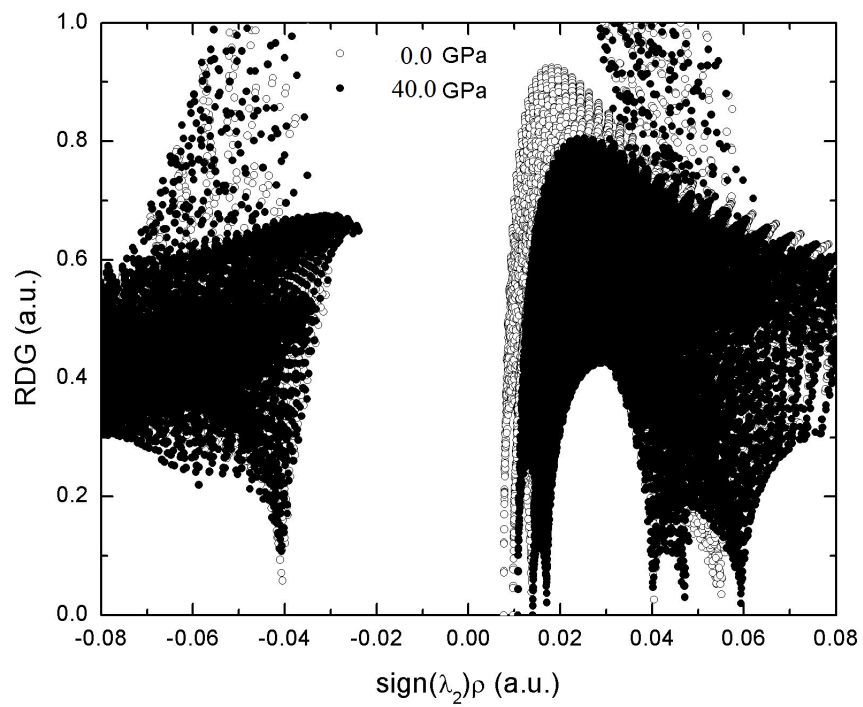


Figure 3.37: Représentation 2D du RDG en fonction  $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$  du composé 3C-SiC pour des contraintes uni axiales  $\langle 001 \rangle$  à  $P = 0$  et 40 GPa

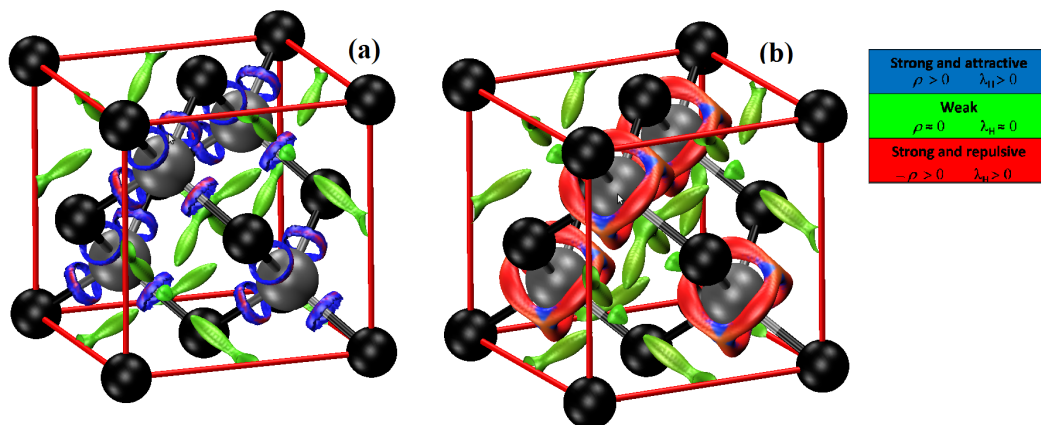


Figure 3.38: Représentation 3D de l'isosurface du RDG=0.3, en fonction de la contrainte hydrostatique à (a) 0 et (b) 40 GPa. En bleu, les forces attractives dues au liaisons covalents et ioniques, en rouge une délocalisation de quelques forces répulsives, le vert représente des forces faibles(dite forces non covalent), ici elle ne le sont pas de type van der waals mais plutôt de répulsion entre les polyèdres

sont répulsives et faibles de nature. La conclusion qui peut être présentée c'est que, les interactions faibles qui subsistent entre les polyèdres  $\text{CSi}_4$  et  $\text{SiC}_4$  sont les responsables de ces forces de stabilisation. Les atomes de carbone sont hybridées  $sp^3$  et sont reliés par des liaisons covalentes forment ainsi un réseau tétraédrique en trois dimensions. Aussi, la surface non covalente se prolonge à travers les vides de la structure, ce qui crée un réseau semblable à celle des liaisons covalentes.

---

mation souvent tout entière de la molécule dans son nouvel état d'énergie ou d'ionisation.

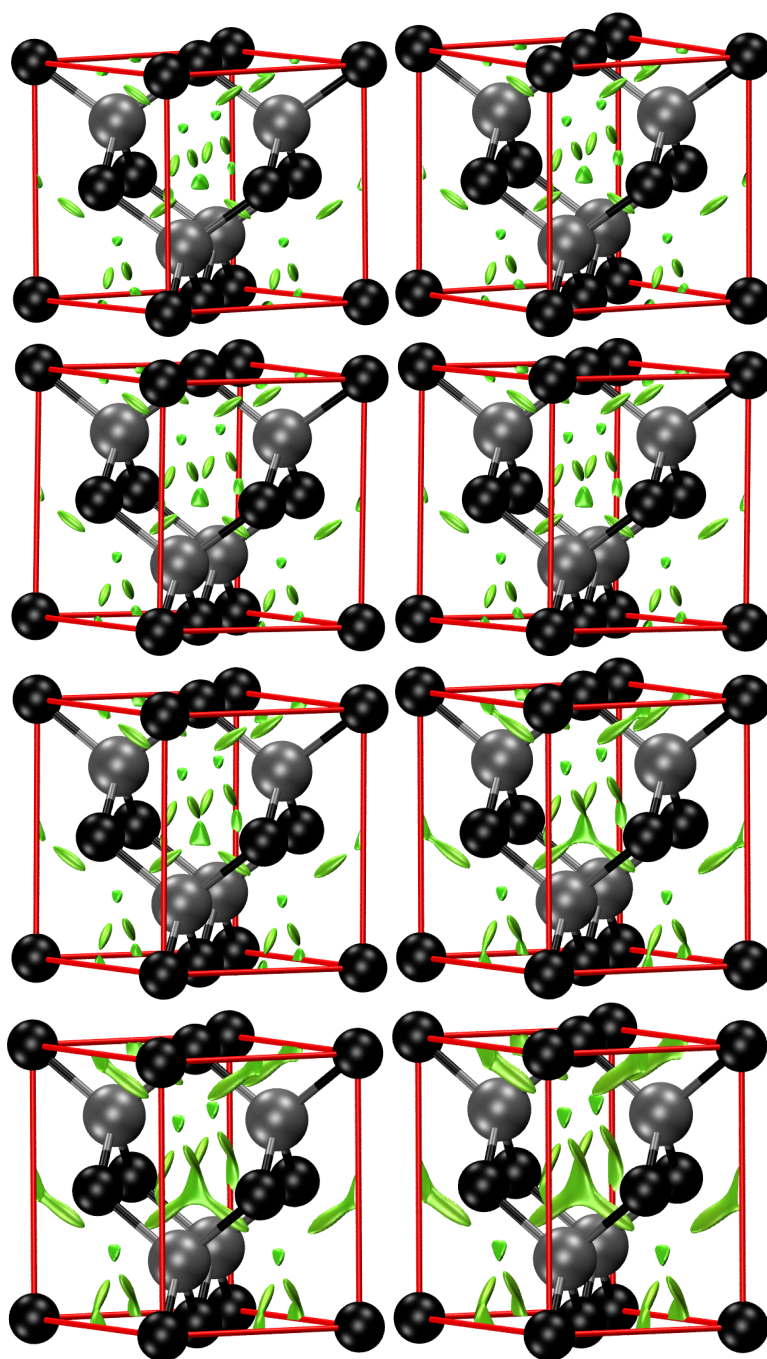


Figure 3.39: Représentation 3D de l'isosurface du  $RDG=0.2$  en vert, en fonction de la contrainte uni axiales  $\langle 001 \rangle$ . D'en haut vers le bas et de gauche vers la droite les représentations correspondent à  $P= 0, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$  GPa.



# Bibliography

- [1] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan, *A brief introduction to the ABINIT software package*, *Z. Kristallogr* **220**, (2005) 558.
- [2] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig (1928).
- [3] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/> (Ioffe institute, 2003).
- [4] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **85**, (1999) 8502.
- [5] M. Born, *J. Chem. Phys.* **7**, (1939) 591.
- [6] K. Kamitani, M. Grimsditch, J.C. Nipko, C.-K. Loong, M. Okada, I. Kimura, *J. Appl. Phys.* **82**, (1997) 3152.
- [7] Z. Li, R.C. Bradt, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 2557.
- [8] B. Yang, A. A. Volinsky *Eng. Fract. Mech.* **75**, (2008) 3121.
- [9] M. Yamamoto, T. Kitamura, T. Ogata, *Eng Fract. Mech.* **75**, (2008) 779–789
- [10] A. Constantinescu, A. Korsunsky, *Elasticity with MATHEMATICA, an introduction to continuum mechanics and linear elasticity* (2007) (Cambridge University Press).
- [11] D. M. Hatch, H. T. Stokes, J. Dong, J. Gunter, H. Wang, J. P. Lewis *Phys. Rev. B*, **71**, (2005) 184109.

- [12] V. D. Blank and E. I. Estrin, *Phase Transitions in Solids Under High Pressure*, Taylor Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, (2014)
- [13] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, ACADEMIC PRESS New York San Francisco London (1978)
- [14] M. S. Miao, M. Prikhodko, W. R. L. Lambrecht *Phys. Rev. B*, **66**, (2002) 064107.
- [15] H. Z. Sowa *Kristallogr.* **215**, (2000) 335.
- [16] H. Z. Sowa *Acta Crystallogr.*, **A59**, (2003) 266.
- [17] T. Suski and W. Paul, *High Pressure in Semi conductor Physics I*, ACADEMIC PRESS, San Diego (1990)
- [18] Dufek, Engel P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **50**, (1994), 7279.
- [19] E. Engel and S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 13164.
- [20] Y. Goldberg, M. E. Levinshtein and S. L. Rumyantsev, and M.S. Shur, in *Silicon Carbide (SiC)*, ed., New York, (2001), pp. 93-148.
- [21] F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York (1940).
- [22] J. Contreras-García, A. Martín Pendás, B. Silvi, J. M. Recio, *J. Theor. Chem. Comp.* **113**, (2009) 1068
- [23] J. Contreras-García, P. Mori-Sánchez, B. Silvi, and J. M. Recio, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, (2009) 2108–2114
- [24] T. W. Richards. *PNAS*, **1**, (1915) 411.
- [25] P. W. Bridgman. *PNAS*, **8**, (1992) 361.
- [26] J. Gilman. *Electronic Basis of the Strength of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, U. K, (2003).

- [27] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, (1990).
- [28] T. Ouahrani, J.M. Menéndez, M. Marqués, J. Contreras-García, V.G. Baonza, J.M. Recio, *Europhys. Lett.*, **98** (2012) 56002.
- [29] A. Banerjea y J. R. Smith. *Phys. Rev. B*, **37**, (1988) 6632
- [30] J. H. Rose, J. Ferrante, y J. R. Smith. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, (1981) 675.
- [31] J. Contreras-García, M. Calatayud, J.-P. Piquemal, J.M. Recio, *Comp. Theor. Chem.* **998**, (2012) 193.
- [32] J. Gilman, *Electronic Basis of the Strength of Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom, (2003), pp 110-141.
- [33] R.F. Borkman, R.G. Parr, *J. Chem. Phys* **48**, (1968) 1116–1126.
- [34] R.F. Borkman, G. Simons, R. Parr, *J. Chem. Phys.* **50**, (1969) 58–65.
- [35] R. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, UK, (1989).
- [36] N.K. Ray, L. Samuels, R.G. Parr, *J. Chem. Phys* **70** (1979) 3680–3684.

# Chapter 4

## Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse constitue une contribution à l'élargissement du domaine d'applicabilité de la méthode d'analyse de la topologie de la densité électronique, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, à un système cristallin majoritairement gouverné par les effets de pression hydrostatique et non hydrostatique. Un moyen efficace d'exploiter cette topologie est d'analyser le taux de localisation électronique le long des liaisons chimiques. Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, pour de petits systèmes moléculaire, les méthodes d'analyse quantique sont variées et courante d'utilisation. Cependant, ce genre d'études a rarement été étendu aux systèmes cristallins. Ce chapitre présente les différentes méthodes topologiques existantes à ce jour. La vision d'une combinaison d'approches d'analyses provenant d'une part du monde de la physique de solide en se basant sur la fonction d'onde électronique calculée grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité, et d'autre part, par le raffinement de la description topologique obtenue par l'ajout d'une approche en fonction d'onde plus conforme aux habitudes des chimistes quanticiens, résume bien le formalisme testé durant ce travail de thèse.

Il est alors possible de rassembler les contributions de ce travail sous quelques aspects distincts.

- L'analyse d'un point de vue globale des résultats des propriétés électroniques du composé 3C-SiC montre que : l'application d'une contrainte hydrostatique induit une transition de phase reconstructive, cependant une contrainte non hydrostatique

donne une transition électronique sans changement structurelle. L'effet de base de la déformation  $\langle 001 \rangle$  est d'augmenter le chevauchement entre orbitales électroniques adjacentes. Ou une délocalisation des électrons, un élargissement des bandes permises de l'énergie et une diminution dans l'ampleur des écarts d'énergie entre les bandes interdites se produit. La contrainte ainsi appliquée dégénère les bandes de valence et cause une fermeture du gap.

- Pour un système covalent, une étude physiquement cohérente de l'effet de la pression externe requiert une méthode adéquate. En premier lieu, le formalisme de l'atome dans une molécule (AIM) basé sur la subdivision des cellules unitaires en contributions atomiques échoue à la description correcte des liaisons covalentes. Les résultats de cette méthode prédisent un comportement ionique du cristal covalent 3C-SiC. Mais d'un autre côté, notre étude montre le succès de la dérivée de la densité électronique dite fonction de localisation électronique pour bien prédire l'aspect covalent des liaisons atomiques du 3C-SiC.
- En marge du premier objectif de notre étude, l'application de la fonction ELF pour l'analyse des contraintes non hydrostatiques sur le composé étudié, s'est révélée être particulièrement intéressante. En effet, à environ 42 GPa la fonction ELF le long de la direction  $\langle 111 \rangle$ , montre l'existence d'un plateau métallique entre les polyèdres  $\text{SiC}_4$  et  $\text{CSi}_4$ . Au regard des isosurface obtenue dans cette thèse, Le réseau de la liaison covalente polarisée montre une grande stabilité dans toutes les conditions étudiées, alors que les interactions chimiques entre ces tétraèdres sont significativement modifiés uniquement sous l'application de la contrainte uni axiale [001]. Cet effet est origine par la forte réduction du rapport  $c/a$  évalué en vertu de la présence de la contrainte. Chose intéressante, nous avons constaté des modifications chimiques en corrélation avec la diminution calculée de l'intervalle de la bande interdite qui motive une transition électronique de l'état semi-conducteur à un comportement métallique.
- Le modèle de liaisons fortes et faibles cossu à l'origine au système ionique est extrapolé grâce à l'analyse topologique de la fonction de localisation électronique au

système covalent. La constante de Madelung a pu être calculée microscopiquement, et ainsi on a démontré que la liaison covalente du composé SiC est forte et faiblement influencée par la pression et que les contraintes influent plutôt sur d'autre genre de liaisons constituant le composé.

- Grâce à une nouvelle analyse menée par le gradient réduit de la densité électronique, on a pu identifier les effets stérique et de stabilisation comme la cause de la métallisation du composé 3C-SiC lors de l'application de la contrainte non hydrostatique [001]. Les données que nous avons rassemblées suggèrent que des liaisons faibles de types dispersif et non covalentes sont les plus atteints par ces pressions.

Comme perspective, la séparation entre états de cœur et de valence grâce à la fonction de localisation électronique, devrait être également un outil efficace sinon plus pour l'étude du mécanisme de la transition de phase, notamment analyser le changement de la nature chimique durant des transitions de phase reconstructives sous l'effet de la pression, reste à prouver cette hypothèse par des calculs plus approfondis. Il sera aussi intéressant de voir l'effet des contraintes sur la dilatation, notamment sur des systèmes plus complexes comme des surfaces MoSe<sub>2</sub>

# Appendix A

## Appendice A

Pour nos calculs de l'analyse topologique de la densité électronique du composé 3C-SiC, nous avons utilisé les codes: **elk**[1], **dgrid**[2], **critic2**[3] et **criticw**[4] en utilisant le script *bash* suivant:

```
#!/bin/bash

echo "#####"
echo "Analyse topologique de la densité électronique par les approches AIM, ELF et NCI"
echo "le script en cours automatise toutes les taches et utilise les code critic, critic2 et dgrid"
echo "auteur Dr. Tarik Ouahrani "
echo "#####"
#-----
function AIM_procedure () {

mkdir          AIMdir
cp criticw     AIMdir
cp *.clsum *.struct AIMdir
clear
echo
echo "####&&& -----Que voulez vous effectuer, comme analyse-----&&&& "
echo

echo "1-plot du gradient de la densité électronique,"
echo "2-calcul des charges et volumes locaux"
echo "3-plot du gradient, ces points critiques et les bassins correspondants"

select i in Den Char Bas; do
    if [ x$i = xDen ]; then
```

```

    echo "plot de l'isosurface"
    sleep 2
    clear
    break
elif [ x$i = xChar ]; then
    echo "calcul des charges et volumes locaux"
    sleep 2
    clear
    break
elif [ x$i = xBas ]; then
    echo "plot du gradient, ces points critiques et les bassins correspondants"
    sleep 2
    clear
    break
fi
done

echo $reponse
echo
echo "#### -----étape de création des fichiers input-----####"
echo

cat > cristal.incritic << EOF
EOF

echo "le nom du composé étudié est celui du fichier struct"
name=$(ls *.struct | sed -e "s/.struct$//g")
echo
echo "Donc, ton composé est le : $name"
echo
echo "l'espace de groupe trouvé est le :"
echo
grep "LATTICE" GaAs.struct | awk '{print $3}'
echo "réécrivez cette espace sans le numéro et en mettant des espaces entre les lettres"
read space_groupe
echo "confirmez votre choix: 1, 2 ou 3"
read
echo "voulez vous ploter la densité (rho) ou son laplacien ou (lap)"
read toplot
echo "donner le choix du plan, par exemple 0 0 0 1 0 0 0 1 1"
read plan
echo
sleep 2

```



case \$REPLY in

```
1) echo "plot de la densité électronique"
    echo "title cristal xxx space groupe  sssss"      >> cristal.incritic
echo "iws 2"                                         >> cristal.incritic
echo "crystal"                                       >> cristal.incritic
echo "struct xxx.struct"                             >> cristal.incritic
echo "clm xxx.clmsum"                                 >> cristal.incritic
echo "endcrystal"                                     >> cristal.incritic
echo "auto newton 1.d-15"                             >> cristal.incritic #ajouter des lignes à la fin
echo "set newgnuplot      "                             >> cristal.incritic
echo "grdvec"                                           >> cristal.incritic
echo "files xxx      "                                   >> cristal.incritic
echo "plane $plan"                                       >> cristal.incritic
echo "rbcpall 2 2 2 2"                                   >> cristal.incritic
echo "$toplot atan 101 101 51"                           >> cristal.incritic
echo "endgrdvec"                                         >> cristal.incritic
echo "end"                                               >> cristal.incritic
echo "votre fichier cristal.incritic a été créer"
cat cristal.incritic | sed -e "s/xxx/$name/g" cristal.incritic >> cristal_0.incritic
cat cristal_0.incritic | sed -e "s/sss/$space_groupe/g" cristal_0.incritic >> cristal_final.incritic
rm -f cristal.incritic cristal_0.incritic
;;

2) echo "plot du gradient, ces points critiques et les bassins correspondants"
echo "crystal xxx.struct"                               >> cristal.incritic
echo "load xxx.clmsum xxx.struct"                       >> cristal.incritic
echo "auto"                                              >> cristal.incritic
echo "qtree 5"                                           >> cristal.incritic
echo "basinplot method cube 4 output basin"             >> cristal.incritic
echo "votre fichier cristal.incritic a été créer"
cat cristal.incritic | sed -e "s/xxx/$name/g" cristal.incritic >> cristal_0.incritic
cat cristal_0.incritic | sed -e "s/sss/$space_groupe/g" cristal_0.incritic >> cristal_final.incritic
rm -f cristal.incritic cristal_0.incritic
;;

3) echo "plot du flux et calcul des bassins atomiques"
echo "title cristal xxx space groupe  sssss" >> cristal.incritic
echo "iws 3"                                         >> cristal.incritic
echo "crystal"                                       >> cristal.incritic
echo "struct xxx.struct"                             >> cristal.incritic
echo "clm xxx.clmsum"                                 >> cristal.incritic
echo "endcrystal"                                     >> cristal.incritic
echo "auto newton 1.d-15"                             >> cristal.incritic
echo "fluxprint options spg sssss"                   >> cristal.incritic
echo "fluxprint options stdout xxx.fluxout"           >> cristal.incritic
echo "fluxprint options tessellout catio3.fluxtout"   >> cristal.incritic
echo "fluxprint options title xxx.gradient paths"     >> cristal.incritic
```

```

echo "fluxprint options every 50"           >> cristal.incritic
echo "fluxprint ncp 1 4 4 1.d-3 1.d-7"     >> cristal.incritic
echo "fluxprint end"                       >> cristal.incritic
echo "end"                                  >> cristal.incritic
echo "votre fichier cristal.incritic a été créer"
cat cristal.incritic | sed -e "s/xxx/$name/g" cristal.incritic           >> cristal_0.incritic
cat cristal_0.incritic | sed -e "s/sssss/$space_groupe/g" cristal_0.incritic >> cristal_final.incritic
rm -f cristal.incritic cristal_0.incritic
;;
*)
echo "choix inconnu"
;;

esac

mv cristal_final.incritic AIMdir
return $reponse
}

#-----
function ELF_procedure () {

mkdir ELFdir
cp dgrid-4.6e-linux64 ELFdir

clear
echo
echo "Que voulez vous effectuer, comme analyse "
echo

echo "1-calcul de la fonction ELF et RHO,"
echo "2-integration des charges et volumes locales"

select i in ELF1 ELF2; do
    if [ x$i = xELF1 ]; then
        echo "calcul de la fonction ELF et RHO"
        sleep 2
        clear
        break
    elif [ x$i = xELF2 ]; then
        echo "integration des charges et volumes locales"
        sleep 2
        clear
    fi
done
}

```

```

        break
    fi
done

echo $reponse
echo
echo "étape de création des fichiers input"
echo

touch cristal.dgrid.inp-1
touch cristal.bassin_elk.inp-1

echo "pour créer votre fichier input"
echo "donner le paramètre du réseau en bohr (a)"
read ase
echo "donner le paramètre du réseau en bohr (b)"
read bse
echo "donner le paramètre du réseau en bohr (c)"
read cse
echo

echo "donner le paramètre de la grille"
read grille
g_a=$(echo "scale=0;$ase/$grille" | bc -l)
g_b=$(echo "scale=0;$bse/$grille" | bc -l)
g_c=$(echo "scale=0;$cse/$grille" | bc -l)

echo " votre grille est = $g_a, $g_b , $g_c"

echo "confirmez votre choix: 1 ou 2 "
read

echo
sleep 2

case $REPLY in

    1) echo "construction du fichier dgrid_elk.inp"
        echo " :TITLE" >> cristal.dgrid.inp-1
        echo " :-----|" >> cristal.dgrid.inp-1
        echo " ::test" >> cristal.dgrid.inp-1
        echo " :-----|" >> cristal.dgrid.inp-1

```

```

echo ":KEYWORDS" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "-----" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "basis=elk.mte" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "output=elk-dgrid_slices" >> cristal.dgrid.inp-1
echo ":CHOOSE THE DESIRED PROPERTIES" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "-----" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "compute=ELF" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "compute=RHO" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "-----" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "GRID_DEFINITION: vectors" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "-----" >> cristal.dgrid.inp-1
echo ": X Y Z" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "-----" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "origin: 0.0 0.0 0.0" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "INTERVALS:" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "-----" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "i-vector: ased 0.0 0.0 grille_1" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "j-vector: 0.0 bsed 0.0 grille_2" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "k-vector: 0.0 0.0 csed grille_3" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "divide_grid= 4 slices" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "END" >> cristal.dgrid.inp-1
echo "votre fichier cristal.dgrid.inp-1 a été créer"
cat cristal.dgrid.inp-1 | sed -e "s/ased/$ase/g" -e "s/bsed/$bse/g" -e "s/csed/$cse/g" \
-e "s/grille_1/$g_a/g" -e "s/grille_2/$g_b/g" -e "s/grille_3/$g_c/g" \
cristal.dgrid.inp-1 >> cristal.dgrid_f.inp-1
rm -f cristal.dgrid.inp-1 cristal.bassin_elk.inp-1
mv cristal.dgrid_f.inp-1 ELFdir
;;
2) echo "contruction du fichier bassin_elk.inp"
echo "donner le top de l'isosurface"
read toptiso
echo ":TITLE" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "-----|" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo " :test" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "-----|" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo ":KEYWORDS" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "-----" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "property =elk.mte.elf_r" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "integrate=elk.mte.rho_r" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "output=out-slices@" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "top=$toptiso" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "eli_core" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "symmetry=translation i j k" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "" >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "attractors slices=4 slices@" >> cristal.bassin_elk.inp-1

```

```

echo ""                                >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "END"                              >> cristal.bassin_elk.inp-1
echo "votre fichier cristal.bassin_elk.inp-1 a été créer"
rm -f cristal.dgrid.inp-1
mv cristal.bassin_elk.inp-1 ELFdir
;;
*)
echo "choix inconnu"
;;

esac

return $reponse
}

#-----
function NCI_procedure () {

clear
mkdir                NCIdir
cp *CAR              NCIdir

declare -a Ai
declare -a ZVi

echo "Pour effectuer une analyse NCI "
echo "copier le fichier POTCAR dans le répertoire en cours"
echo
echo "les atomes utilisés sont"
Ai=$(grep "TITEL =" POTCAR |awk '{print$4}')
echo "leurs Zvalences sont"
ZVi=$(grep "ZVAL =" POTCAR |awk '{print$6}')

ip="${Ai[@]}"
tableau1=( ${ip//./ } )
echo ${tableau1[@]}

is="${ZVi[@]}"
tableau2=( ${is//./ } )
echo ${tableau2[@]}

cat > nci.incritic << EOF
crystal POSCAR ${tableau1[0]} ${tableau1[1]} ${tableau1[2]} ${tableau1[3]}

```

```

load CHGCAR
zpsp ${tableau1[0]} ${tableau2[0]} ${tableau1[1]} ${tableau2[2]} ${tableau1[2]} ${tableau2[4]} ${tableau1[3]} ${tableau1[8]}

auto
qtree 5

## Simple nciplot
nciplot
nstep 100 100 100
molmotif
endnciplot
EOF

mv nci.incritic NCidir
cp POTCAR NCidir
cp critic2 NCidir

return $reponse
}

function run_job () {
echo "extraire le nombre de CPU"
CPU='cat /proc/cpuinfo | grep processor | wc -l'
echo $CPU
echo "Fixe le nombre (maximal) de threads"
let OMP_NUM_THREADS=$CPU
echo "OMP_NUM_THREADS=$CPU"
echo "fixe de l'envirement PMI"

MPIRUN='which mpirun'
MPIRUN_default=/usr/bin/mpirun
if [ $MPIRUN != $MPIRUN_default ]; then
export MPI_HOME=/usr/bin/
export MPI_LIB="${MPI_HOME}/lib"
export MPI_INC="${MPI_INC}/include"
export PATH=${MPI_HOME}/bin:${PATH}
export CPATH=${MPI_HOME}/include:${CPATH}
export C_INCLUDE_PATH=${MPI_HOME}/include:${C_INCLUDE_PATH}
export CPLUS_INCLUDE_PATH=${MPI_HOME}/include:${CPLUS_INCLUDE_PATH}
export LD_LIBRARY_PATH=${MPI_HOME}/lib:$LD_LIBRARY_PATH
export LIBRARY_PATH=${MPI_HOME}/lib:${LIBRARY_PATH}
export DYLD_FALLBACK_LIBRARY_PATH=${MPI_HOME}/lib:${DYLYB_FALLBACK_LIBRARY_PATH}
export PKG_CONFIG_PATH=${MPI_HOME}/lib/pkgconfig:${PKG_CONFIG_PATH}
else $MPIRUN==$MPIRUN_default
fi

```

```

MPIRUN_default=/usr/bin/mpirun
echo $MPIRUN_default

# load les exécutables des codes
Dexe_AIM=criticw
Dexe_ELF=dgrid-4.6e-linux64
Dexe_NCI=critic2

select=
until [ "$select" = "0" ]; do
    echo ""
    echo "MAIN MENU"
    echo "1 - lancer AIM"
    echo "2 - lancer ELF"
    echo "3 - lancer NCI"
    echo ""
    echo "Pour sortir taper 0"
    echo ""
    echo -n "Entrer la sélection: "
    read select
    echo ""

case $select in
    1 ) echo "exécution de la procédure AIM en parallèle"
        cd AIMdir
        export OMP_NUM_THREADS=$CPU
        t0=$(date +%s)
        $MPIRUN_default -np $CPU $Dexe_AIM cristal_final.incritic cristal_final.outcritic >& AIM.log
        gnuplot *.gnu
        d=$((date +%s) - $t0)
        echo "la durée de ton calcul est de  $((d / 3600))$ h $((d % 3600) / 60)$ m $((d % 60))$ s"
        ;;
    2 ) echo "exécution de la procédure ELF en Openmpi"
        cp elk.mte ELFdir
        cd ELFdir

        echo "donner le nombre de slices, par défaut 4"
        read nslices
        echo "Que voulez vous lancer : (a) une génération de la fonction ELF et RHO"
        echo "ou (b) une intégration des bassins ELF sur RHO"
        read kind
        t0=$(date +%s)

        if [ $kind == a ]; then
            for i in `seq 1 $nslices`;
            do
                cp cristal.dgrid_f.inp-1 cristal.dgrid_ff.inp-$i
            done
        fi
    esac
done

```

```

done
echo "export OMP_NUM_THREADS=$CPU" >> jobdgrid
for i in `seq 1 $nslices`;
do
cat cristal.dgrid_ff.inp-$i | sed -e "s/slices/$i/g" cristal.dgrid_ff.inp-$i >> cristal.dgrid_fff.inp-$i
echo "$Dexe_ELF cristal.dgrid_fff.inp-$i > dgrd$i.log &" >> jobdgrid
done
echo "wait" >> jobdgrid
rm cristal.dgrid_ff.inp*
chmod +x jobdgrid
bash jobdgrid
$Dexe_ELF elk.mte.elf_r.slice-1 complete
$Dexe_ELF elk.mte.rho_r.slice-1 complete
else
for i in `seq 1 $nslices`;
do
cp cristal.bassin_elk.inp-1 cristal.bassin_elk_f.inp-$i
done
echo "export OMP_NUM_THREADS=$CPU" >> jobdgridbas
for i in `seq 1 $nslices`;
do
cat cristal.bassin_elk_f.inp-$i | sed -e "s/slices0/$i/g" cristal.bassin_elk_f.inp-$i >> cristal.bassin_elk_ff.inp-$i
echo "$Dexe_ELF cristal.bassin_elk_ff.inp-$i > dgrd$i.log &" >> jobdgridbas
done
echo "wait" >> jobdgridbas
rm cristal.bassin_elk_f.inp*
chmod +x jobdgridbas
bash jobdgridbas
$Dexe_ELF elk.mte.elf_r.search_max.slice-1 complete

echo "redonner le top de l'isosurface" >> jobbas.inp
read "toptiso0" >> jobbas.inp
echo ":TITLE" >> jobbas.inp
echo ":-:-----|" >> jobbas.inp
echo "::~test" >> jobbas.inp
echo ":-:-----|" >> jobbas.inp
echo ":KEYWORDS" >> jobbas.inp
echo ":-:-----" >> jobbas.inp
echo "search_file=elk.mte.elf_r.search_max" >> jobbas.inp
echo "property =elk.mte.elf_r" >> jobbas.inp
echo "integrate=elk.mte.rho_r" >> jobbas.inp
echo "" >> jobbas.inp
echo "output=." >> jobbas.inp
echo "top=$toptiso0" >> jobbas.inp
echo "eli_core" >> jobbas.inp
echo "symmetry=translation i j k" >> jobbas.inp
echo "END" >> jobbas.inp

```



```

        echo
        $Dexe_ELF jobbas.inp >& dgrid.log
    fi
    d=$((date +%s) - $t0)
    echo "la duré de ton calcul est de $((d / 3600 ))h$(((d % 3600) / 60))m$((d % 60))s"
    ;;
3 ) echo "exécution de la procédure NCI en parallèle"
    cd NCIdir
    export OMP_NUM_THREADS=$CPU
    t0=$(date +%s)
    $MPIRUN_default -np $CPU $Dexe_NCI nci.incritic nci.outcritic >& NCI.log
    d=$((date +%s) - $t0)
    echo "la duré de ton calcul est de $((d / 3600 ))h$(((d % 3600) / 60))m$((d % 60))s"
    ;;
4 ) exit ;;
* ) echo "vous avez choisis de quitter le programme interactif"; exit 0

esac
done

}

#####MAIN code#####

echo "Bonjour"
echo "Que voulez vous effectuer: une analyse avec l'approche 1:AIM, 2:ELF ou 3:NCI"
echo
set cdir =pwd

select=
until [ "$select" = "0" ]; do
    echo ""
    echo "MAIN MENU"
    echo "1 - AIM"
    echo "2 - ELF"
    echo "3 - NCI"
    echo ""
    echo "Pour sortir taper 0"
    echo ""
    echo "Pour lancer les calculs taper 4"
    echo ""
    echo -n "Entrer la sélection: "
    read select
    echo ""

    case $select in

```

```
1 ) AIM_procedure ;;
2 ) ELF_procedure ;;
3 ) NCI_procedure
echo
;;
4 ) echo "lancer les calculs"
run_job ;;
5 ) exit ;;
* ) echo "vous avez choisis de quitter le programme interactif"; exit 0
esac
done
```

# Bibliography

[1] <http://elk.sourceforge.net/>

[2] [http://www2.cpfs.mpg.de/kohout/dgrid\\_web/download.php](http://www2.cpfs.mpg.de/kohout/dgrid_web/download.php)

[3] <http://schooner.chem.dal.ca/wiki/Critic2>

[4] <http://azufre.quimica.uniovi.es/software.htmlcritic>