



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : Matière condensée et semi-conducteurs

Par :

**M<sup>me</sup> MAHIAOUI Rekia**

Sur le thème

---

**Etude ab initio des composés  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$   
( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$  ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$   
et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  pour optique non linéaire**

---

Soutenue publiquement le 18 /06/ 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> AMARA Soufiane	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M <sup>r</sup> CHIKHAOUI Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M <sup>r</sup> OUAHRANI Tarik	Professeur	E.S.S.A. de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
M <sup>r</sup> LASRI Boumediene	Professeur	Université de Saida	Examineur
M <sup>r</sup> BAGHDADLI Tewfik	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
M <sup>r</sup> HABCHI Mohamed	MCA	E.S.S.A. de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon encadreur **Mr. CHIKHAOUI Abdelhak**, Professeur à Université de Tlemcen, pour sa disponibilité, son encadrement, sa confiance et les conseils qu'il m'a généreusement prodigués.

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon co-encadreur **Mr. OUAHRANI Tarik**, Professeur à L'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen qui m'a dirigé et encadré durant mon travail ainsi que de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Sa pédagogie, sa patience, sa rigueur, sa disponibilité, et ses encouragements ont été remarquables, jusqu'aux derniers moments. Je lui suis extrêmement reconnaissant de l'aide considérable.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à **Mr. AMARA Soufiane**, Professeur à Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à **Mr. LASRI Boumediene**, Professeur à l'Université Tahar Moulay de Saida, **Mr. BAGHDADLI Tewfik** Maître de conférences classe A à l'Université de Tlemcen, et **Mr HABCHI Mohamed** Maître de conférences classe A à l'école supérieur en sciences et technique de Tlemcen pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de ces recherches.

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

# *Dédicace*

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon cher père

A ma chère mère

A mon marie Ahmed

A mes enfants Wahid Abdellatif et Marwa Insaf Minat Allah

A mes sœurs Farida, Fatima Zohra et Imane

A mes frères Mohamed et Abdelali

A ma belle-famille

A toute mes amies et particulièrement ma chère Souhila

# Résumé

Afin de mieux comprendre les origines des liaisons, des propriétés électroniques et optiques des composés  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$  ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ , nous avons effectué dans ce travail, des calculs du premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons analysé l'effet de remplacement des cations et des anions avec une électronégativité différente, qui a été rationalisé en termes de structure électronique et de contribution des différentes orbitales. Nos calculs ont donné des paramètres de réseau, une bande interdite, des moments dipolaires et les composantes de la génération du second harmonique généralement en bon accord avec les données expérimentales disponibles. En outre, la fonction de localisation d'électron (ELF) et théorie quantique des atomes dans une molécule (QTAIM) ont été utilisés pour obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés de la liaison. Les calculs ont démontré une bonne concordance entre la nature des domaines électroniques analysés et la réponse de la génération du second harmonique pour les composés étudiés. De plus, les propriétés optiques de ces matériaux se sont révélées très sensibles aux effets combinés des unités  $[\text{Si} / \text{Ge} / \text{SnQ}_4]$  et  $[\text{MQ}_4]$ .

## Mots-clés

La génération du second harmonique, moments dipolaires, méthode topologique de la densité électronique.

# *Abstract*

In this study, we conducted first principles calculations within the density functional theory framework in order to understand the origins of the bonding, electronic, and optical properties of  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$  ;  $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds. We analyzed the sensitivity of replacing cations and anions with different electronegativity, which was rationalized in terms of the electronic structure and the contributions of different orbitals. Our calculations yielded lattice parameters, band gaps, dipole moments, and second harmonic components that generally agreed well with the available experimental data. In addition, the electron localization function and atom-in-molecule topological formalisms were used to obtain further insights into the bonding properties. The calculations demonstrated a good concordance between the nature of the analyzed electronic domains and the response to second harmonic generation for the compounds studied. Moreover, the optical properties of these materials were found to be highly sensitive to the combined effects of the  $[\text{Si}/\text{Ge}/\text{SnQ}_4]$  and  $[\text{MQ}_4]$  units.

## **Keywords**

The second harmonic generation, dipole moments, topological analysis of the electron density method.

# Table des matières

Remerciements .....	i
Dédicace .....	ii
Résumé .....	iii
Abstract .....	iv
Table des matières .....	v
Table des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	4
Chapitre1 .....	6
1 Les chalcogénures dans l'optique non linéaire et présentation des matériaux étudiés.....	6
1.1 Les matériaux d'optiques non linéaires dans la région infrarouge (NLO-IR) .....	6
1.2 Efficacité non linéaire des matériaux (NLO-IR) .....	7
1.3 Les chalcogénures et l'optique non linéaire dans le domaine infrarouge (NLO-IR).....	9
1.4 La structure des composés $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ .....	10
1.5 La Zone de Brillouin du chalcogénures.....	12
1.6 État de l'art.....	14
1.6.1 Synthétisation cristalline .....	14
1.6.2 Propriétés optiques .....	15
1.7 Les applications des chalcogénures .....	17
Bibliographie.....	18
Chapitre 2 .....	22
2 Techniques d'analyses de la densité de charge électronique .....	22
2.1 L'atome dans une molécule (AIM) .....	22
2.1.1 La densité électronique : .....	22
2.1.2 Gradient de la densité électronique et chemin de gradient : .....	24
2.1.3 Points critiques .....	26
2.1.4 Le laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho_b$ .....	30
2.1.5 Propriétés atomiques intégrées .....	31
2.2 La fonction de localisation d'électron (ELF) .....	32

2.2.1	Proposition et interprétation de Becke : .....	33
2.2.2	L'interprétation de Savin .....	38
2.2.3	Analogies et différences avec la théorie AIM : .....	40
2.2.4	Outils topologiques .....	41
	Bibliographie.....	44
	Chapitre3 .....	46
3	Résultats et discussions.....	46
3.1	Détails de nos calculs.....	46
3.2	Les Propriétés structurales.....	48
3.3	La structure de bande et les contributions orbitales .....	52
3.4	Analyses de la liaison.....	59
3.5	La Réponse linéaire au champ électrique .....	62
3.5.1	La fonction diélectrique.....	64
3.5.2	Les composés $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ (M = Cd, Zn, Hg; Q = S, Se) .....	68
3.6	La réponse non linéaire au champ électrique .....	78
3.6.1	La susceptibilité d'ordre deux .....	80
3.6.2	Descriptions des processus optiques non linéaires.....	82
3.6.3	La réponse non linéaire des composés $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ (M=Cd, Zn, Hg; Q=S, Se), $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , et $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .....	84
	Bibliographie.....	87
	Conclusion générale .....	90

# Table des figures

Figure 1-1: La structure $4 \times 1 \times 1$ du composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . Il est possible de distinguer : (a) La structure tunnel tridimensionnelle formée par les chaînes $\infty[\text{GeQ}_3]_n$ , (b) deux types de polyèdres Na et (c) les tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ déformés reliés aux tétraèdres $[\text{ZnS}_4]$ en partageant le coin des atomes S. _____	11
Figure 1-2: Représentation graphique de la structure du composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . _____	11
Figure 1-3: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin du chalcogénures. _____	12
Figure 1-4: La partie supérieure est la photographie du composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ; la partie inférieure est L'analyse par diffraction des rayons X du composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . _____	14
Figure 1-5: La densité SHG du composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ calculée par Li, (a) à l'état occupé et (b) à l'état inoccupé. _____	15
Figure 1-6 : La biréfringence du composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ calculée par Li et al. _____	16
Figure 1-7: Représentation schématique de la simulation numérique de la génération d'un supercontinuum. _____	17
Figure 2-1: Champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de la densité de charge [3]. _____	25
Figure 2-2: Champ de gradient du méthanal [3]. _____	25
Figure 2-3: Représentation 3-D de la densité de charge électronique, les CP sont indiqués. _____	28
Figure 2-4: (a) La densité électronique, (b) le tracé en relief ; (c) le graphe moléculaire du benzène. _____	29
Figure 2-5: Moyenne sphérique autour de la position $r$ . _____	34
Figure 2-6: Les structures de la couche des atomes Li, Na, K, Rb, Ne, Ar et Kr déterminées par ELF. _____	39
Figure 2-7: Domaines de localisation de $f(x)$ . _____	42
Figure 3-1: (a) La structure de bande du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ dans l'approximation (GGA), où les bandes sont colorées pour distinguer la contribution orbitale de chaque atome. (b-g) Les isosurfaces des orbitales constituantes en (a) _____	53
Figure 3-2: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . _____	55
Figure 3-3: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ . _____	55
Figure 3-4: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ . _____	56
Figure 3-5: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ . _____	56
Figure 3-6: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ . _____	57
Figure 3-7: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ . _____	57
Figure 3-8: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ . _____	58
Figure 3-9: La structure de bande du $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ . _____	58
Figure 3-10: Domaines de localisation ELF (ELF=0.84) pour les composés : (a) $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , (b) $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ et (c) $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ . Les liaisons Si-S, Ge-S et Sn-S sont entourées pour mettre en évidence le changement de volume du bassin. _____	61
Figure 3-11: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . _____	69
Figure 3-12: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ . _____	69
Figure 3-13: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . _____	70
Figure 3-14: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ . _____	70
Figure 3-15: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ . _____	71
Figure 3-16: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ . _____	71
Figure 3-17: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{Se}_6$ . _____	72
Figure 3-18: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{Se}_6$ . _____	72

Figure 3-19: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ .	73
Figure 3-20: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ .	74
Figure 3-21: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ .	74
Figure 3-22: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ .	75
Figure 3-23: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ .	75
Figure 3-24: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ .	76
Figure 3-25: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ .	76
Figure 3-26: Indices de réfraction du $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .	77
Figure 3-27: Calcul de la biréfringence $\Delta n(\omega)$ pour le composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ .	78
Figure 3-28: Schématisation de la polarisation à fréquence SGH, SFG et DFG.	84
Figure 3-29: (a) Valeurs absolues de la susceptibilité du second ordre $\chi^2$ pour le composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . (b) Valeurs absolues de $\chi^{333}(2)$ pour les composés $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ , $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ , $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ et $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .	86
Figure 3-30: Parties totales et imaginaires calculées du spectre $\chi^{333}(2)$ ainsi que les contributions intra-bande $2\omega/\omega$ et inter-bande $2\omega/\omega$ pour le composé $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ . Toutes les valeurs ( $\text{Im}$ ) $\chi^2$ sont multipliées par $10^{-7}$ en unités ESU.	86

# Liste des tableaux

Tableau 1-1: La Base de données de la zone Brillouin du groupe Cc ( $n \circ 9$ ). _____	13
Tableau 1-2: Le moment dipolaire calculé par Li et al. _____	16
Tableau 2-1: Classification des bassins ELF selon l'ordre synaptique. _____	43
Tableau 3-1: Les paramètres de réseau calculés $a$ , $b$ et $c$ (en angströms) et l'angle $\beta$ pour les composés étudiés dans la phase monoclinique Cc. _____	49
Tableau 3-2: Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ en GPa) pour les composés étudiés dans la phase monoclinique Cc. _____	51
Tableau 3-3: Énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) calculée au niveau mBJ. _____	54
Tableau 3-4: Le moment dipolaire local ( $\mu$ en debye) pour les composés $Na_2ZnGe_2S_6$ , $Na_2ZnGe_2Se_6$ , $Na_2ZnSi_2Se_6$ , et $Na_2ZnSn_2Se_6$ . _____	61
Tableau 3-5: Indices de réfraction $n_{xx}$ , $n_{yy}$ , $n_{zz}$ et la biréfringence $\Delta n$ pour $\lambda=1064$ nm. _____	77
Tableau 3-6: Relations entre les indices $j_k$ et $l$ . _____	81
Tableau 3-7: Les coefficients SHG calculés à $\lambda = 1064$ nm pour les composés étudiés. Tous Les coefficients $d_{il}$ sont indiqués en unités ( $\text{pm/V}$ ). _____	85

# *Introduction Générale*

Les progrès de la recherche en optique non linéaire (NLO) ont conduit au développement de nombreuses applications technologiques importantes, qui peuvent être mise en œuvre lorsque les matériaux appropriés sont disponibles. Depuis la découverte d'excellents matériaux avec peu d'inconvénients, comme le  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> [1-4], une abondance de nouveaux composés [1-4], de nombreux nouveaux composés ont été synthétisés avec des propriétés NLO attrayant, y compris de grandes réponses NLO et de grandes bandes interdites (éventuellement seuils de dommages laser élevés).

Les matériaux d'optiques non linéaires dans la région infrarouge (NLO-IR) avec les hautes performances sont essentielles pour étendre les longueurs d'onde laser dans la région infrarouge moyenne et ont des applications technologiques importantes dans de nombreux domaines civils et champs militaires. Au cours des deux dernières décennies, les chalcogénures métalliques ont attiré une grande attention car beaucoup d'entre eux possèdent un grand effet NLO, large gamme transparente, biréfringence modérée et haute résistance au dommage laser.

Récemment, des études expérimentales des matériaux quaternaires sulfurés sur la base d'une analyse aux rayons X [5–7] ont identifié de nouveaux composés avec une grande réponse de la génération du deuxième harmonique (SHG), tels que le chalcogénure Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [6]. Selon Li et al, les propriétés intéressantes qui font de ce matériau utile sont dus à l'arrangement coopératif des unités de construction NLO microscopiques, comme les unités polyèdres déformés Jahn – Teller du second ordre, et les interactions attractives et

répulsives entre anions / cations [8–10]. De plus, en raison de sa large bande interdite, ce composé peut atteindre un équilibre entre deux propriétés importantes comprenant une grande réponse SHG et un seuil de dommage laser élevé. Ces études précédentes sont importantes pour le développement du domaine NLO, mais les propriétés électroniques et optiques de ce type de composé n'ont pas été étudiées, et les calculs de liaison n'ont pas été rapportés.

Les applications possibles de la mesure topologique de la densité électronique se sont considérablement développées en raison des progrès des ressources informatiques. Récemment, cette analyse a été étroitement liée à la systématisation rigoureuse du concept insaisissable d'une liaison chimique et évaluations des moments distribués dans les molécules et les systèmes cristallins [11].

Par conséquent, dans cette étude, nous avons étudié les effets des unités polyédriques dans  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  sur les propriétés SHG, où nous avons considéré un ensemble de composés cristallins avec stœchiométrie  $\text{Na}_2\text{MM}'_2\text{Q}_6$  ( $M$ = cations divalent et  $M'$ =cations du groupe 14), c'est-à-dire  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ . Ces composés ont été sélectionnés afin de comprendre les rôles des constituants cations et anions dans les unités  $[\text{GeQ}_4]$  et  $[\text{MQ}_4]$ . Nous avons calculé les propriétés optiques linéaires et non linéaires NLO sur la base des méthodes d'Aspnes [12], Sipe et Gharamani [13], et Aversa et Sipe [14]. De plus, nous avons effectué des analyses précises des propriétés structurales et électroniques de ces composés.

Le présent manuscrit est divisé en trois parties :

La première partie est consacrée d'une part à l'importance des chalcogénures dans l'optique non linéaire (NLO) et d'autre part à la présentation des matériaux étudiés ( $\text{Na}_2\text{MM}'_2\text{Q}_6$ ). Nous commençons par une introduction aux matériaux d'optiques non linéaires dans la région infrarouge (NLO-IR), puis nous donnons les conditions de l'efficacité non linéaire des matériaux (NLO-IR), en suite nous expliquons l'arrangement coopératif des unités de

construction NLO microscopiques dans la structure des composés  $\text{Na}_2\text{MM}'_2\text{Q}_6$ , en citant des travaux antérieurs et présentons un bref état d'art sur ces composés. Ce chapitre finit par les applications des chalcogénures.

La deuxième partie est réservée à la présentation théorique dans laquelle nous expliciterons les deux approches topologiques : la théorie atome dans une molécule (QTAIM) et la fonction de localisation d'électron (ELF).

La troisième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Après avoir expliqué le détail de nos calculs, nous présenterons les propriétés structurales et électroniques.

Une dernière partie sera consacrée à l'essentiel de notre travail ou nous allons traiter les propriétés optiques linéaire et non linéaire NLO des composés  $\text{Na}_2\text{MM}'_2\text{Q}_6$ .

Nous finalisons notre travail par une conclusion générale.

# Bibliographie

- [1] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer, 2013, p. 417.
- [2] G.D. Boyd, Robert C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, A. Savage, LiNbO<sub>3</sub>: an Efficient phase matchable nonlinear optical material, Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 234.
- [3] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, New nonlinear-optical crystal : LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, J. J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 616.
- [4] Y.N. Xia, C.T. Chen, D.Y. Tang, B.C. Wu, New nonlinear-optical crystals for UV and VUV harmonic-generation, Adv. Mater 7 (1995) 79–81.
- [5] M. Zhou, C. Li, X. Li, J. Yao, Y. Wu, K<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>ZnSe<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>ZnSe<sub>6</sub>, and Na<sub>2</sub>In<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub>: a new series of quaternary selenides with intriguing structural diversity and nonlinear optical properties, Dalton Trans. 45 (2016) 7627–7633.
- [6] G. Li, K. Wu, Q. Liu, Z. Yang, S. Pan, Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: a new infrared nonlinear optical material with good balance between large second-harmonic generation response and high laser damage threshold, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 7422–7428.
- [7] G. Li, Q. Liu, K. Wu, Z.-H. Yang, S.-l. Pan, Na<sub>2</sub>CdGe<sub>2</sub>Q<sub>6</sub> (Q = S, Se): two metal mixed chalcogenides with phase-matching abilities and large second-harmonic generation responses, Dalton Trans. 46 (2017) 2778–2784.
- [8] H.W. Huang, J.Y. Yao, Z. Lin, X.Y. Wang, R. He, W.J. Yao, N.X. Zhai, C.T. Chen, Molecular engineering design to resolve the layering habit and polymorphism problems in deep UV NLO crystals : new structures in MM'Be<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F (M=Na, M'=Ca; M= K, M'=Ca, Sr), Chem. Mater. 23 (2011) 5457.
- [9] G.S. Yang, G. Peng, N. Ye, J.Y. Wang, M. Luo, T. Yan, Y.Q. Zhou, Structural modulation of anionic group architectures by cations to optimize SHG effects: a facile route to new NLO materials in the ATCO<sub>3</sub>F (A = K, Rb; T = Zn, Cd) series, Chem. Mater. 27 (2015) 7520.

- [10] H. Huang, J. Yao, Z. Lin, X. Wang, R. He, W. Yao, N. Zhai, C. Chen, NaSr<sub>3</sub>Be<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>4</sub>: a promising deep-ultraviolet nonlinear optical material resulting from the cooperative alignment of the [Be<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>12</sub>F](10-) anionic group, *Angew. Chem. Int. Edit.* 50 (2011) 10274.
- [11] J. Pilmé, J.-P. Piquemal, Advancing beyond charge analysis using the electronic localization function: Chemically intuitive distribution of electrostatic moments, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 1440.
- [12] D.E. Aspnes, Energy-band theory of the second-order nonlinear optical susceptibility of crystals of zinc-blende symmetry, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 4648.
- [13] J.E. Sipe, and E. Ghahramani, Nonlinear optical response of semiconductors in their dependent-particle approximation, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 11705.
- [14] C. Aversa, J.E. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: results with a length-gauge analysis, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14636.

# Chapitre1

## 1 Les chalcogénures dans l'optique non linéaire et présentation des matériaux étudiés

### 1.1 Les matériaux d'optiques non linéaires dans la région infrarouge (NLO-IR)

Les matériaux d'optiques non linéaires (NLO) sont d'une grande importance pour la conversion de longueur d'onde laser dans les régions spectrales où le mal fonctionnement des lasers normaux [1]. Au cours des trois dernières décennies, de nombreux cristaux (NLO) utiles dans les régions infrarouge (IR), visible et ultraviolette (longueur d'onde de 0,2 à 2  $\mu\text{m}$ ) ont été développés, tels que  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $\beta\text{-BBO}$ ) [2],  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) [3],  $\text{LiNbO}_3$  (LN) [4],  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) [5], et  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) [6]. Ces cristaux sont largement utilisés dans les domaines scientifique et technologique, y compris la génération de laser visible [7], la fusion nucléaire artificiel [8], les instruments scientifiques de précision [9], et ainsi de suite. Pourtant, les Matériaux NLO qui peuvent générer efficacement des lasers infrarouges à haute puissance dans la gamme spectrale de 2 à 25  $\mu\text{m}$  sont très rares. En fait, les lasers dans la région infrarouge ont des applications importantes dans de nombreux activités militaires et civiles, telles que la télédétection [10], visualisation tissulaire [11], la surveillance de l'environnement [12] et la sécurité antiterroriste [13].

Jusqu'à présent, les cristaux NLO-IR disponibles dans le commerce sont AgGaS<sub>2</sub> (AGS), AgGaSe<sub>2</sub> (AGSe), and ZnGeP<sub>2</sub> (ZGP) [14]. Ils possèdent des coefficients de génération de second harmonique (SHG) élevés environ de 13 pm/V, 33 pm/V, et 75 pm/V, respectivement [14]. Les valeurs du seuil de dommage laser (LDT) pour AGS et AGSe sont trop petits (juste à propos de 25 MW/cm<sup>2</sup> et 11 MW/cm<sup>2</sup>[15] respectivement) pour supporter une source de pompage de haute puissance. Pendant ce temps, la forte adsorption à deux photons (TPA) dans le ZGP résultant de sa bande interdite étroite (2,0 eV) rend impossible l'utilisation d'un laser Nd-YAG (Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) 1064 nm comme source de pompage [16]. Ainsi, actuellement les développements rapides des lasers IR exigent de toute urgence la découverte de nouveaux matériaux (NLO-IR) avec de bonnes performances.

## 1.2 Efficacité non linéaire des matériaux (NLO-IR)

En général, pratiquement les matériaux utilisables (NLO-IR) doivent satisfaire aux conditions suivantes [17] :

- 1- Une large région de transparence, qui est capable de traverser deux importantes fenêtres de transparences de 3–5 μm et 8–12 μm ;
- 2- Un grand coefficient (SHG) ( $d_{ij}$ ), qui doit être inférieur de  $10 \times$  KDP ( $d_{36} \approx 0,39$  pm / V), et supérieur que  $1 \times$  AGS ( $d_{36} \approx 13$  pm / V);
- 3- Un seuil de dommage laser (LDT) élevé, qui dépend intrinsèquement de la bande interdite ( $E_g$ ) du matériau. Pour un bon matériau (NLO-IR), la bande interdite par exemple doit être supérieure à 3,0 eV ;
- 4- Biréfringence modérée  $\Delta n$  ( $\sim 0.03$ – $0.10$ ), pour réaliser l'adaptation de la condition de phase dans un processus de conversion de fréquence tel que l'oscillation paramétrique optique (OPO) et l'amplification paramétrique optique (OPA).
- 5- Bonne habitude de croissance cristalline et stabilité chimique, qui sont certainement bénéfiques pour les applications pratiques du cristal (NLO-IR).

Il faut souligner que l'équilibre entre les coefficients (SHG) et la bande interdite est le facteur clé pour obtenir les bonnes performances optiques dans un cristal (NLO-IR), car une augmentation de  $E_g$  entraînerait la diminution de  $d_{ij}$  [18]. En fait, il est difficile de trouver un matériau qui puisse satisfaire les conditions ci-dessus simultanément. Généralement, les matériaux oxydés (NLO) ne conviennent pas aux applications IR étendues en raison de leur longueur d'onde d'absorption (IR) relativement courte. Les cristaux (NLO) organiques ont un grand coefficient (NLO)[19], mais la stabilité est relativement faible. Les halogénures sont un type de source prometteuse pour un bon matériaux (NLO-IR) car ils ont souvent de grandes bandes interdites (LDT élevé) et excellente transparence (IR). Cependant, les coefficients (SHG) des halogénures sont généralement beaucoup plus petit par rapport à AGS. Comme indiqué dans la littérature,  $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ [20],  $\text{HgBr}_2$ [21], et  $\text{Rb}_2\text{CdBr}_2\text{I}_2$ [22] exposent une efficacité (SHG) à mise en phase de seulement environ 3,2, 10,0 et 4,0 fois celle de KDP, respectivement. L'analyse du mécanisme a révélé que les larges bandes interdites des halogénures résultent principalement de la forte caractéristique ionique de l'atome d'halogène, qui sont généralement défavorable à l'acquisition d'un coefficient (SHG) important  $d_{ij}$ [23]. Malgré cela, ce serait toujours une bonne stratégie d'introduire les atomes d'halogène dans des oxydes ou des chalcogénures, ainsi améliorer le (LDT) des composés tout en maintenant un grand coefficient (SHG) suffisant, comme dans  $\text{RbIO}_2\text{F}$  [24] et  $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$  [25]. Les phosphures sont également un système de matériau (NLO-IR) prometteur en raison de leur coefficient (SHG) élevé et de leur biréfringence modérée. Par exemple, le  $\text{ZnGeP}_2$  [26] a un grand coefficient (SHG)  $d_{33}$  (75 pm / V) et large région transparente de 0,74 à 12  $\mu\text{m}$ . De plus, comme les atomes de Zn et Ge de  $\text{ZnGeP}_2$  sont remplacés par des atomes de Cd et Si, on peut obtenir un autre bon cristal NLO-IR,  $\text{CdSiP}_2$ [27]. Ce composé a un coefficient (SHG) légèrement plus grand ( $d_{33} = 84,5$  pm / V) que  $\text{ZnGeP}_2$  et évite le (TPA) inconvénient à 1064 nm en raison de sa bande interdite relativement grande de 2,45 eV. Malheureusement, le cristal  $\text{CdSiP}_2$  n'est transparent que jusqu'à 9  $\mu\text{m}$  en raison de l'absorption des vibrations de la liaison Si – P, ne peut pas couvrir entièrement la deuxième fenêtre transparente atmosphérique (8–12  $\mu\text{m}$ ) [28]. De plus, il est difficile de faire pousser un cristal  $\text{CdSiP}_2$  de grande taille car le tube de quartz peut facilement exploser pendant le processus de croissance des cristaux.

### 1.3 Les chalcogénures et l'optique non linéaire dans le domaine infrarouge (NLO-IR)

Les matériaux d'optiques non linéaires (NLO) dans la région infrarouge (IR) avec des performances élevées sont vitales pour étendre les longueurs d'onde laser dans la région IR et ont des applications technologiques importantes dans de nombreux champs civils et militaires. Au cours des deux dernières décennies, les chalcogénures ont attiré une grande attention, certains groupes de recherche ont découvert de nombreux chalcogénures qui présentent une bonne réponse (NLO-IR), y compris  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$ [29],  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ [30]  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_6$ [31],[32],  $\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ [33],[34],  $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$  [35],[36],  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$ [35],[36]  $\text{KPSe}_6$ , [37]-[41]  $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [42],  $\text{Ba}_{23}\text{Ga}_8\text{Sb}_2\text{S}_{38}$ [43],  $\gamma\text{-NaAsSe}_2$ [44],  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ [45],  $\text{LiAsS}_2$ [46],  $\text{K}_3\text{Ta}_2\text{AsS}_{11}$ [47],  $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ [48], [49],  $\text{La}_4\text{InSbS}_9$ [50],  $\text{Ba}_2\text{BiInS}_5$ [51]  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Ge}_2\text{S}_8$ [52]  $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$  [53]–[55]  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ [56],  $\text{ACd}_4\text{Ga}_5\text{S}_{12}$  (A = K, Rb, Cs) [57],  $\text{Ba}_3\text{AGa}_5\text{Se}_{10}\text{Cl}_2$  (A = K, Rb, Cs) [58],  $[\text{A}_3\text{X}] [\text{Ga}_3\text{PS}_8]$  (A = K, Rb ; X = Cl, Br)[59] et ainsi de suite. Parmi ces matériaux,  $\text{KPSe}_6$ ,  $\gamma\text{-NaAsSe}_2$  et  $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  qui présentent  $d_{ij}$  calculés égaux à 75, 162 et 145 pm / V, respectivement [60]. Malheureusement, ces trois matériaux ont un petit bande interdite inférieure à 2,5 eV, ce qui entraînerait un faible (LDT) dans la conversion de fréquence laser. De plus,  $\text{ACd}_4\text{Ga}_5\text{S}_{12}$  [57] et  $\text{Ba}_3\text{AGa}_5\text{Se}_{10}\text{Cl}_2$  [58] (A = K, Rb, Cs) a montré une efficacité (SHG) élevé, 22 et 10 fois supérieure à celle de l'AGS respectivement. Cependant, leur biréfringence est trop faible pour obtenir une correspondance de phase sous un laser fondamental de 2,05  $\mu\text{m}$ . Donc ils ne convient pas à la génération de laser IR par une correspondance angle-phase technique. Certains des autres chalcogénures, y compris  $\text{Ba}_{23}\text{Ga}_8\text{Sb}_2\text{S}_{38}$  [43] et  $\text{A}_3\text{Ta}_2\text{AsS}_{11}$  (A = K, Rb) souffrent également des mêmes inconvénients [47]. Par conséquent, il est toujours difficile de trouver un matériau (NLO) supérieur qui satisfait un bon équilibre entre un (LDT) élevé et un effet (NLO) important, ainsi qu'une biréfringence modérée, une stabilité chimique et une facilité de croissance monocristaux de haute qualité. Malgré les situations énumérées ci-dessus, à travers des études approfondies, nous constatons que les chalcogénures sont toujours les matériaux les plus appropriés pour les matériaux (NLO-IR) car ils ont la capacité à atteindre un équilibre entre (LDT) (dépend intrinsèquement de la bande interdite) et la réponse (SHG) qui est aussi bien possible.

## 1.4 La structure des composés $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$

Selon des preuves expérimentales [56], la structure des composés sélectionnés  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  pourraient être décrites comme deux cages tunnel tridimensionnelles particulières. Le premier comprend des chaînes infinies  $\infty[\text{GeQ}_3]_n$  et des tétraèdres isolés  $[\text{ZnQ}_4]$ . Le deuxième est construit à partir des polyèdres  $\text{Na}(1)\text{Q}_5$  partagés et des octaèdres  $\text{Na}(2)\text{Q}_6$  ( $\text{Na}(1)$  et  $\text{Na}(2)$  correspondent aux deux différentes positions Wyckoff du atome de sodium), tandis que les cations de germanium sont alignés comme des polyèdres quadruple dans les anions(Q) (Figure(1-1 (c))). Les cations Zn sont également connectés avec quatre anions Q, qui agissent comme des liens parmi les ondes des chaînes infinies  $\infty [\text{GeQ}_3]_n$ , et elles comprennent une structure tridimensionnelle du tunnel. Les points des cations Na dans les tunnels et ils ont deux différents environnements de coordination, qui incluent l'unité  $\text{Na} (1)\text{Q}_5$ .

Il convient également de noter que les unités  $\text{Na} (1)\text{Q}_4$  et  $\text{Na} (2)\text{Q}_6$  dans le même tunnel sont connectées entre elles par une autre manière en partageant les coins pour former les chaînes spirales  $[\text{Na} (1) \text{--} \text{cation} \text{--} \text{Na} (2)]_n$  le long de l'axe a (Figure(1-1 (b))). Ces alternances dans les différents tunnels se lient les uns aux autres via des anions pour créer un autre cadre de tunnel. Cet environnement signifie que ces structures appartiennent au groupe spatial polaire non centrosymétrique  $Cc$  ( $n^\circ 9$ ) en classe de symétrie (m). L'interaction entre les tétraèdres  $[\text{ZnQ}_4]$  et  $[\text{GeQ}_4]$  dans cet arrangement non centrosymétrique augmente les propriétés NLO du système [61].

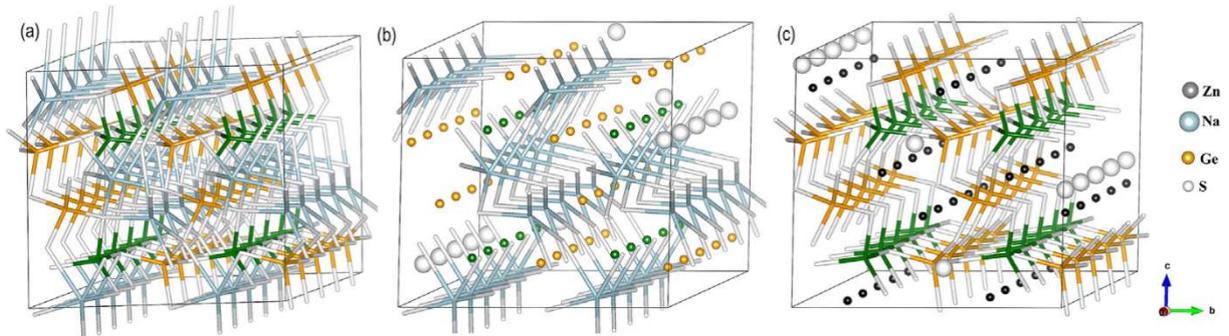


Figure 1-1: La structure  $4 \times 1 \times 1$  du composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . Il est possible de distinguer : (a) La structure tunnel tridimensionnelle formée par les chaînes  $\infty[\text{GeQ}_3]_n$ , (b) deux types de polyèdres Na et (c) les tétraèdres  $[\text{GeS}_4]$  déformés reliés aux tétraèdres  $[\text{ZnS}_4]$  en partageant le coin des atomes S [61].

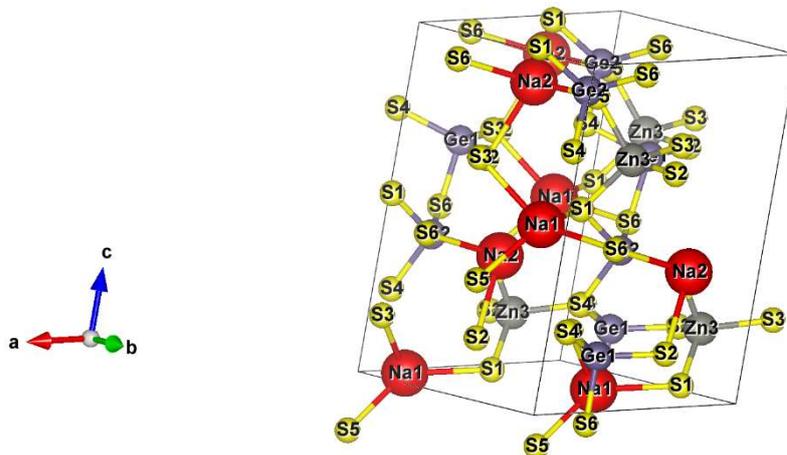


Figure 1-2: Représentation graphique de la structure du composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  [56].

## 1.5 La Zone de Brillouin du chalcogénures

La zone Brillouin est un concept très important en physique du solide; elle joue un rôle majeur dans la compréhension théorique des idées élémentaires des bandes d'énergie électroniques. La première zone de Brillouin est définie comme la cellule primitive de Wigner - Seitz du réseau réciproque. Ainsi, c'est l'ensemble des points dans l'espace réciproque qui est plus proche de  $K = 0$  que de tout autre point réciproque du réseau. Nous avons montré sur la figure (1-3) la représentation graphique de la première Zone de Brillouin du chalcogénures.

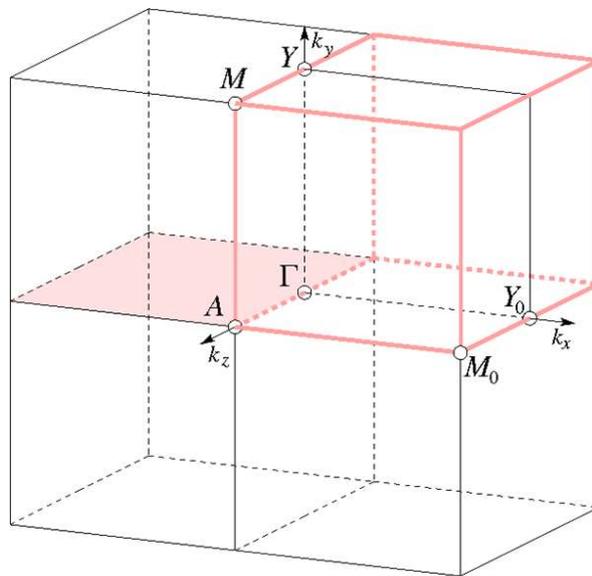


Figure 1-3: Représentation graphique de la première Zone de Brillouin du chalcogénures.

Tableau 1-1: La Base de données de la zone Brillouin du groupe Cc (n ° 9).

Description du vecteur k			Description ITA			
Indice	Base primitive	Base conventionnelle	Position Wyckoff			Coordonnées
GM	0,0,0	0,0,0	2	A	m	0,0,0
Y	1/2,1/2,0	0,1,0	2	A	m	0,1/2,0
Y~Y <sub>0</sub>			2	A	m	1/2,0,0
A	0,0,1/2	0,0,1/2	2	A	m	0,0,1/2
M	1/2,1/2,1/2	0,1,1/2	2	A	m	0,1/2,1/2
M~M <sub>0</sub>			2	A	m	1/2,0,1/2
B	v,-v,u	2v,0,u	2	A	m	x,0,z : 0 < z <= 1/2; -1/2 < x <= 1/2 \ A, M <sub>0</sub>
BA	-v,v,-u	-2v,0,-u	2	A	m	x,0,z : -1/2 < z <= 0; -1/2 < x <= 1/2 \ GM, Y <sub>0</sub>
GM+Y <sub>0</sub> +A+M <sub>0</sub> +B+BA			2	A	m	x,0,z : -1/2 < z,x <= 1/2
GP	u,v,w	u-v,u+v,w	4	B	1	x,y,z -1/2 < z <= 1/2; 0 < x <= 1/2; 0 < y < 1/2

## 1.6 État de l'art

### 1.6.1 Synthétisation cristalline

Le  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  a été synthétisé dans sa forme cristalline pure avec différentes tailles ayant jusqu'au niveau millimétrique par Li et al. La fabrication de ce composé a été réalisée avec succès par une technique de réaction à l'état solide dans un tube de silice fondue. Ce type de matériau est incolore et transparent. La photographie de cristaux au niveau millimétrique (le plus grand est  $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ ) est montrée dans la figure (1-4). Les cristaux existent de manière stable dans l'air pendant six mois sans perte de poids ni changement d'apparence. L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée avec le microcristal de  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ , et les spectres XRD expérimentaux et théoriques correspondent bien (illustré à la figure (1-4), qui démontre la pureté du composé.

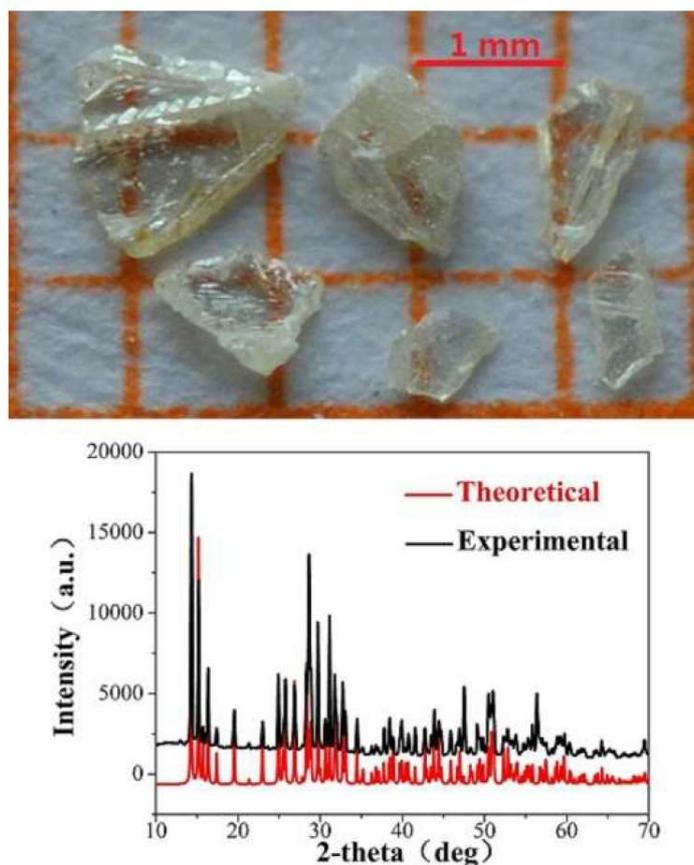


Figure 1-4: La partie supérieure est la photographie du composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  ; la partie inférieure est l'analyse par diffraction des rayons X du composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  [56].

## 1.6.2 Propriétés optiques

Le composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  appartient à la symétrie ponctuelle  $C_s$ , donc il possède six coefficients de la génération du second harmonique (SHG) indépendants, les résultats calculés par Li et al montrent que  $d_{11} = -4,3 \text{ pm} / \text{V}$ ,  $d_{12} = 4,63 \text{ pm} / \text{V}$ ,  $d_{13} = -5,3 \text{ pm} / \text{V}$ ,  $d_{15} = -4,3 \text{ pm} / \text{V}$ ,  $d_{24} = 4,63 \text{ pm} / \text{V}$  et  $d_{33} = -5,3 \text{ pm} / \text{V}$ . En outre, la biréfringence est également calculée à environ  $0,026$  à  $1,06 \mu\text{m}$  et illustré sur la Figure (1-6). De plus, le diagramme la densité SHG a également été calculé avec l'électron comprenant les états occupés et inoccupés. Les résultats montrent que les unités  $[\text{GeS}_4]$  et  $[\text{ZnS}_4]$  apportent la principale contribution au coefficient SHG (figure 1-5), qui coïncide avec les résultats de calcul des moments dipolaires présentés dans le tableau1,  $\mu(\text{Ge}(1)\text{S}_4) = 67,7 \text{ debye}$ ,  $\mu(\text{Ge}(2)\text{S}_4) = 76,4 \text{ debye}$  et  $\mu(\text{ZnS}_4) = 51,6 \text{ debye}$ , tandis que les résultats de calcul des moments dipôles pour  $\text{Na}(1)\text{S}_5$  et  $\text{Na}(2)\text{S}_6$  sont tous les deux inférieurs à  $30 \text{ debye}$ . Par conséquent, le calcul du moment dipolaire et le calcul de la densité SHG démontré que les unités  $[\text{GeS}_4]$  et  $[\text{ZnS}_4]$  sont la principale origine du coefficient SHG.

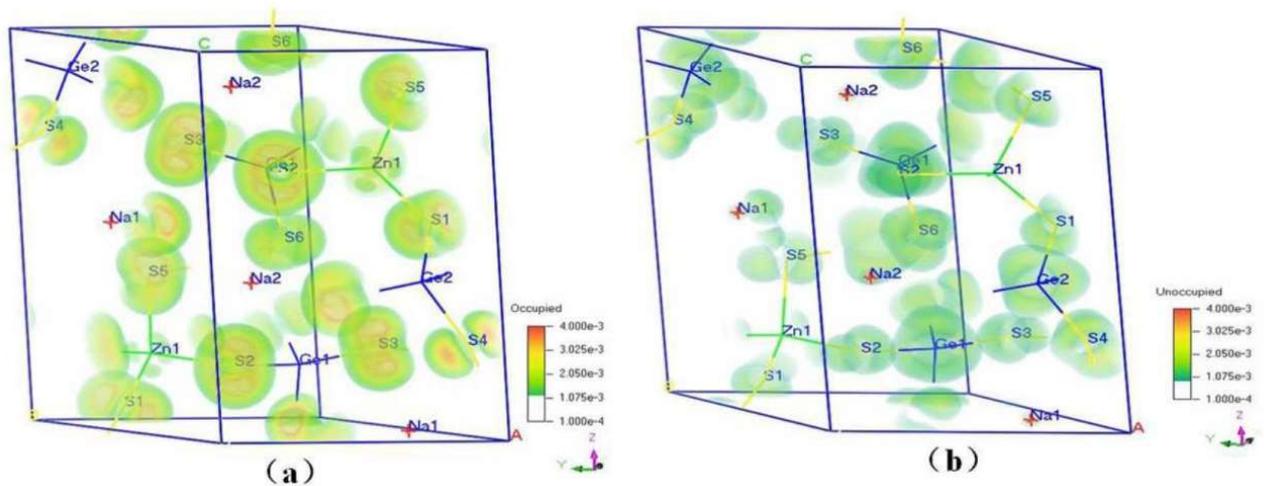


Figure 1-5: La densité SHG du composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  calculée par Li, (a) à l'état occupé et (b) à l'état inoccupé [56].

Tableau 1-2: Le moment dipolaire calculé par Li et al [56].

species	dipole moment				
	$x (a)$	$y (b)$	$z (c)$	magnitude	
				deby	$\times 10^{-4}$ esu·cm /Å <sup>3</sup>
Na(1)S <sub>6</sub>	-19.30	0.00	-11.23	23.33	0.09
Na(2)S <sub>6</sub>	-11.62	0.00	21.13	28.28	0.11
Zn(1)S <sub>4</sub>	-30.92	0.00	9.90	51.60	0.20
Ge(1)S <sub>4</sub>	-7.28	0.00	65.88	67.68	0.28
Ge(2)S <sub>4</sub>	45.56	0.00	-28.82	76.36	0.32
Unit cell	-23.57	0.00	56.85	247.25	1.01

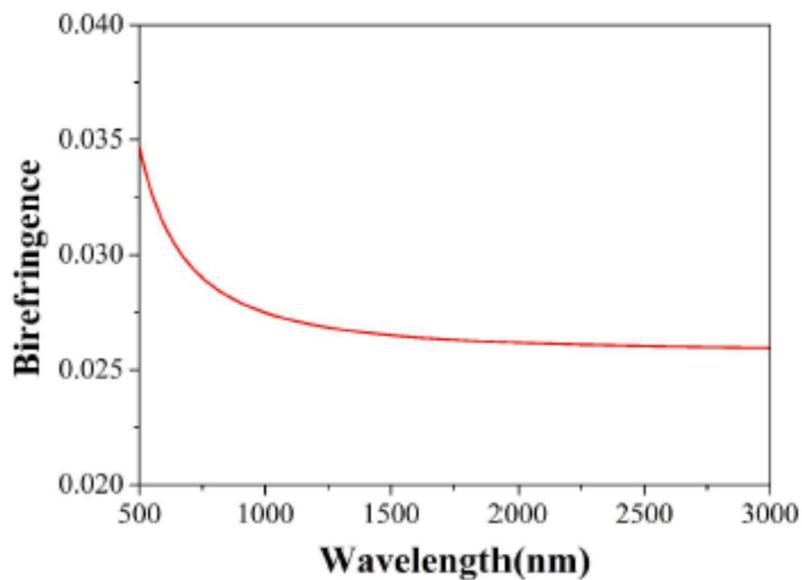


Figure 1-6 : La biréfringence du composé Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub> calculée par Li et al [56].

## 1.7 Les applications des chalcogénures

Les semi-conducteurs chalcogénures sont constitués d'un ou plusieurs éléments chalcogènes (c'est à dire le soufre, le sélénium et le tellure). Ils ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche pour crée de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire [62], mais permettent aussi, grâce à leurs propriétés électroniques et optiques remarquables associées à leurs phases amorphes et cristallines, l'émergence d'applications industrielles innovantes dans des domaines extrêmement variés. Ils sont développés aujourd'hui en dispositifs intégrés toujours sur des thématiques mémoires. A cause de leur transparence étendue dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique [63], les matériaux chalcogénures sont très utilisés dans le domaine des usages photoniques. Ils sont étudiés et produits sous forme de verres massifs à cause de leur transparence étendue dans la gamme infrarouge du spectre électromagnétique. Parmi ses applications la vision thermique. Les chalcogénures sont des matériaux adaptés à la génération de supercontinuum (figure (1-7)) dans le moyen infrarouge [64].

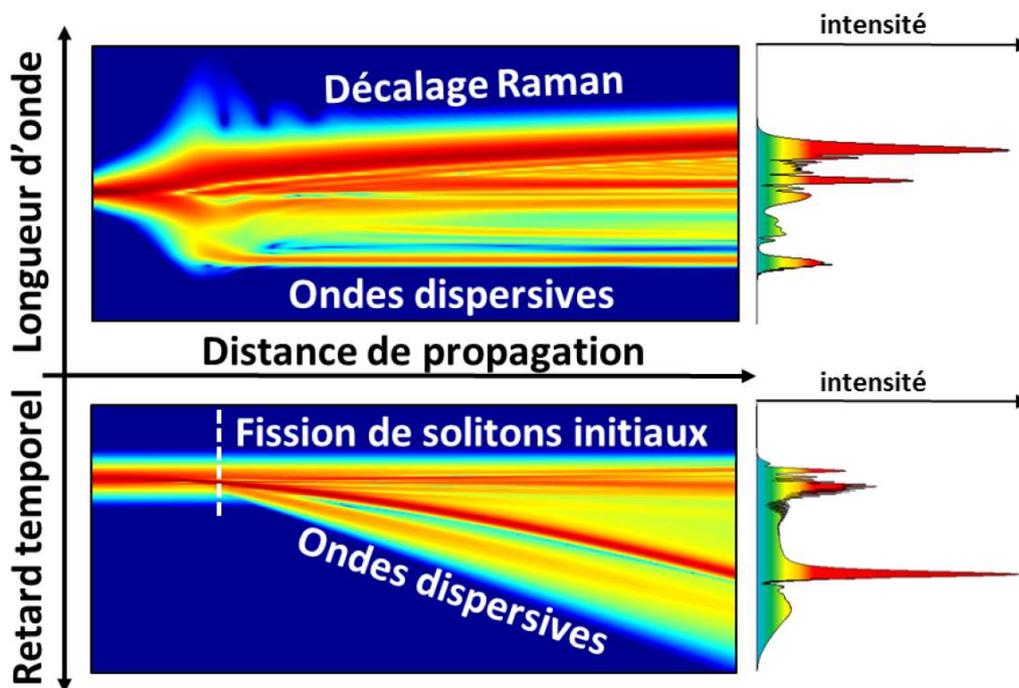


Figure 1-7: Représentation schématique de la simulation numérique de la génération d'un supercontinuum [65].

# Bibliographie

- [1] Petrov, V. Prog. Quantum Electron. 2015, 42, 1–106.
- [2] Chen, C. T.; Wu, B. C.; Jiang, A. D.; You, G. M. Sci. Sin. Ser. B 1985, 28, 235–243.
- [3] Chen, C. T.; Wu, Y. C.; Jiang, A. D.; Wu, B. C.; You, G. M.; Li, R. K.; Lin, S. J. J. Opt. Soc. Am. B 1989, 6, 616–621.
- [4] Boyd, G. D.; Nassau, K.; Miller, R. C.; Bond, W. L.; Savage, A. Appl. Phys. Lett. 1964, 5, 234–236.
- [5] Haussuhl, S. Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. 1964, 120, 401–414.
- [6] Bierlein, J. D.; Vanherzeele, H. J. Opt. Soc. Am. B 1989, 6, 622–633.
- [7] Wang, L. S.; Cao, Z. S.; Wang, H.; Zhao, H.; Gao, W.; Yuan, Y. D.; Chen, W. D.; Zhang, W. J.; Wang, Y. J.; Gao, X. M. Opt. Commun. 2011, 284, 358–362.
- [8] Chernov, A. A.; Zaitseva, N. P.; Rashkovich, L. N. J. Cryst. Growth 1990, 102, 793–800.
- [9] Zhou, Y.; Wang, G. L.; Li, C. M.; Peng, Q. J.; Cui, D. F.; Xu, Z. Y.; Wang, X. Y.; Zhu, Y.; Chen, C. T.; Liu, G. D.; Dong, X. L.; Zhou, X. J. Chin. Phys. Lett. 2008, 25, 963–965.
- [10] Willer, U.; Saraji, M.; Khorsandi, A.; Geiser, P.; Schade, W. Opt. Lasers Eng. 2006, 44, 699–710.
- [11] Pestov, D.; Wang, X.; Ariunbold, G. O.; Murawski, R. K.; Sautenkov, V. A.; Dogariu, A.; Sokolov, A. V.; Scully, M. O. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2008, 105, 422–427.
- [12] Pushkarsky, M.; Tsekoun, A.; Dunayevskiy, I. G.; Go, R.; Patel, C. K. N. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006, 103, 10846–10849.
- [13] Pushkarsky, M. B.; Dunayevskiy, I. G.; Prasanna, M.; Tsekoun, A. G.; Go, R.; Patel, C. K. N. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006, 103, 19630–19634.
- [14] Ohmer, M. C.; Pandey, R.; Bairamov, B. H. MRS Bull. 1998, 23, 16–20.
- [15] David, N. Nikogosyan; Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey; Springer Press, 2005.

- [16]Schunemann, P. G. Crystal growth and properties of nonlinear optical materials. In Perspectives on Inorganic, Organic, and Biological Crystal Growth:From Fundamentals to Applications 2007, 916, 541– 559.
- [17] Kang, L.; Zhou, M. L.; Yao, J. Y.; Lin, Z. S.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 13049–13059.
- [18] Jackson, A. G.; Ohmer, M. C.; Le Clair, S. R. Infrared Phys. Technol. 1997, 38, 233–244.
- [19] Takahashi, Y.; Onduka, S.; Brahadeeswaran, S.; Yoshimura, M.; Mori, Y.; Sasaki, T. Opt. Mater. 2007, 30, 116–118.
- [20] Zhang, G.; Qin, J. G.; Liu, T.; Li, Y. J.; Wu, Y. C.; Chen, C. T. Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 261104.
- [21] Liu, T.; Qin, J.; Zhang, G.; Zhu, T.; Niu, F.; Wu, Y.; Chen, C. Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 091102.
- [22] Wu, Q.; Meng, X. G.; Zhong, C.; Chen, X. G.; Qin, J. G. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5683–5686.
- [23] Kang, L.; Ramo, D. M.; Lin, Z. S.; Bristowe, P. D.; Qin, J. G.; Chen, C. T. J. Mater. Chem. C 2013, 1, 7363–7370.
- [24] Wu, Q.; Liu, H. M.; Jiang, F. C.; Kang, L.; Yang, L.; Lin, Z. S.; Hu, Z. G.; Chen, X. G.; Meng, X. G.; Qin, J. G. Chem. Mater. 2016, 28, 1413–1418.
- [25] Feng, K.; Kang, L.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. J. Mater. Chem. C 2014, 2, 4590–4596.
- [26] Boyd, G. D.; Buehler, E.; Storz, F. G. Appl. Phys. Lett. 1971, 18, 301–304.
- [27]Zawilski, K. T.;Schunemann, P. G.; Pollak, T. C.; Zelmon, D. E.; Fernelius, N. C.; Hopkins, F. K. J. Cryst. Growth 2010, 312, 1127– 1132.
- [28] Zhang, G. D.; Ruan, H. P.; Zhang, X.; Wang, S. P.; Tao, X. T. CrystEngComm 2013, 15, 4255–4260.
- [29] Lin, X. S.; Zhang, G.; Ye, N. Cryst. Growth Des. 2009, 9, 1186– 1189.
- [30] Yao, J. Y.; Mei, D. J.; Bai, L.; Lin, Z. S.; Yin, W. L.; Fu, P. Z.; Wu, Y. C. Inorg. Chem. 2010, 49, 9212–9216.

- [31] Kim, Y.; Seo, I.-S.; Martin, S. W.; Baek, J.; Halasyamani, P. S.; Arumugam, N.; Stein Fink, H. *Chem. Mater.* 2008, 20, 6048–6052.
- [32] Isaenko, L. I.; Yelissev, A. P.; Lobanov, S. I.; Krinitsin, P. G.; Molochev, M. S. *Opt. Mater.* 2015, 47, 413–419.
- [33] Mei, D. J.; Yin, W. L.; Feng, K.; Lin, Z. S.; Bai, L.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 1035–1040.
- [34] Yelissev, A. P.; Isaenko, L. I.; Krinitsin, P.; Liang, F.; Goloshumova, A. A.; Naumov, D. Y.; Lin, Z. S. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 8672–8680.
- [35] Yin, W. L.; Feng, K.; He, R.; Mei, D. J.; Lin, Z. S.; Yao, J. Y.; Wu, Y. C. *Dalton Trans.* 2012, 41, 5653–5661.
- [36] Lin, X. S.; Guo, Y. F.; Ye, N. J. *Solid State Chem.* 2012, 195, 172–177.
- [37] Chung, I.; Do, J.; Canlas, C. G.; Weliky, D. P.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2762–2764. [38] Chung, I.; Jang, J. I.; Malliakas, C. D.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 384–389.
- [39] Chung, I.; Kim, M.-G.; Jang, J. I.; He, J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 10867–10870.
- [40] Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Clark, D. J.; Shoemaker, D. P.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* 2015, 27, 1837–1846.
- [41] Jang, J. I.; Haynes, A. S.; Saouma, F. O.; Otieno, C. O.; Kanatzidis, M. G. *Opt. Mater. Express* 2013, 3, 1302–1312.
- [42] Chung, I.; Malliakas, C. D.; Jang, J. I.; Canlas, C. G.; Weliky, D. P.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 14996–15006.
- [43] Chen, M. C.; Wu, L. M.; Lin, H.; Zhou, L. J.; Chen, L. J. *Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6058–6060.
- [44] Bera, T. K.; Jang, J. I.; Song, J.-H.; Malliakas, C. D.; Freeman, A. J.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3484–3495.
- [45] Chung, I.; Song, J.-H.; Jang, J. I.; Freeman, A. J.; Kanatzidis, M. G. *J. Solid State Chem.* 2012, 195, 161–165.
- [46] Bera, T. K.; Song, J.-H.; Freeman, A. J.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 7828–7832.

- [47] Bera, T. K.; Jang, J. I.; Ketterson, J. B.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 75–77.
- [48] Morris, C. D.; Chung, I.; Park, S.; Harrison, C. M.; Clark, D. J.; Jang, J. I.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 20733–20744.
- [49] Jang, J. I.; Park, S.; Harrison, C. M.; Clark, D. J.; Morris, C. D.; Chung, I.; Kanatzidis, M. G. *Opt. Lett.* 2013, 38, 1316–1318.
- [50] Zhao, H.-J.; Zhang, Y. F.; Chen, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1993–1995.
- [51] Geng, L.; Cheng, W. D.; Lin, C. S.; Zhang, W. L.; Zhang, H.; He, Z. Z. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 5679–5686.
- [52] Liao, J. H.; Marking, G. M.; Hsu, K. F.; Matsushita, Y.; Ewbank, M. D.; Borwick, R.; Cunningham, P.; Rosker, M. J.; Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9484–9493.
- [53] Brant, J. A.; Clark, D. J.; Kim, Y. S.; Jang, J. I.; Zhang, J.-H.; Aitken, J. A. *Chem. Mater.* 2014, 26, 3045–3048.
- [54] Lekse, J. W.; Moreau, M. A.; McNerny, K. L.; Yeon, J.; Halasyamani, P. S.; Aitken, J. A. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 7516–7518.
- [55] Jang, J. I.; Clark, D. J.; Brant, J. A.; Aitken, J. A.; Kim, Y. S. *Opt. Lett.* 2014, 39, 4579–4582.
- [56] Li, G. M.; Wu, K.; Liu, Q.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 7422–7428.
- [57] Lin, H.; Zhou, L. J.; Chen, L. *Chem. Mater.* 2012, 24, 3406–3414.
- [58] Yu, P.; Zhou, L. J.; Chen, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 2227–2235.
- [59] Liu, B. W.; Zeng, H. Y.; Jiang, X. M.; Wang, G. E.; Li, S. F.; Xu, L.; Guo, G. C. *Chem. Sci.* 2016, 7, 6273–6277.
- [60] Chung, I.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* 2014, 26, 849–869.
- [61] R. Mahiaoui, T. Ouahrani, A. Chikhaoui, A. Morales-García, A.H. Reshak, *J. Phys. Chem. Solids* 119 (2018) 220–227 <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.003>
- [62] Lenz, G. et al. *Opt. Lett.* 25, 254–256 (2000).
- [63] Cui, S. et al. *Molecules* 18, 5373–5388 (2013).
- [64] Han, X. et al. *Opt. Fiber Technol.* 34, 74–79 (2017).
- [65] Dudley, J. M. et al. *Rev. Mod. Phys.* 78, 1135–1184 (2006).

# Chapitre 2

## 2 Techniques d'analyses de la densité de la charge électronique

### 2.1 L'atome dans une molécule (AIM)

#### 2.1.1 La densité électronique :

Une fonction d'onde indépendante du temps est une fonction de la position  $r$  dans l'espace et des degrés de liberté de spin qui peuvent être soit up ou down. L'interprétation physique de la fonction d'onde est due à Max Born [1, 2] qui a été le premier à interpréter le carré de sa valeur absolue  $|\psi(r)|^2$  comme une fonction de densité de probabilité ou une fonction de distribution de probabilité. Cette distribution de probabilité spécifie la probabilité de trouver la particule (électron) à n'importe quelle position choisie dans l'espace  $r$  dans le volume infinitésimal  $dV = dx dy dz$  autour de  $r$ . La probabilité de trouver un électron à  $r$  dans  $dV$  est donnée par  $|\psi(r)|^2 dV$  qui est nécessaire pour intégrer à l'unité sur tout l'espace (condition de normalisation).

Un système à plusieurs électrons, est décrit par une fonction d'onde  $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  à plusieurs électrons qui, lorsqu'elle est au carré, donne la densité de probabilité de trouver l'électron (1) à  $r_1$ , l'électron (2) à  $r_2$  et l'électron N à  $r_N$  simultanément, c'est-à-dire la probabilité d'une configuration instantanée particulière de tous les électrons du système. La probabilité de trouver un électron (1) en  $r_1$  sans spécifier l'emplacement des N-1 électrons restants est trouvée en intégrant la fonction d'onde de nombreux électrons sur les coordonnées de tous les électrons sauf l'électron (1). En d'autres termes, la probabilité de trouver l'électron (1) en  $r_1$  quelles que soient les positions des électrons restants est donnée par :

$$\sum_{spins} \int |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N \quad (2.1)$$

Cependant, puisque les électrons sont indiscernables et ne peuvent donc pas être étiquetés, ce qui est vrai pour l'électron (1) est vrai pour tous les électrons dans le système, et si nous multiplions cette dernière intégrale par le nombre d'électrons dans le système nous obtenons une fonction à une densité, appelée densité électronique :

$$\rho(r) = N \sum_{spins} \int |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N \quad (2.2)$$

$$\rho(r) = N \int |\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 d\tau' \quad (2.3)$$

La densité électronique  $\rho(r)$  est définie comme étant la distribution moyenne dans l'espace d'un électron dans le champ des autres électrons. Cette densité est une observable qui peut être déterminée à partir de l'expérience aussi bien que la théorie.

### 2.1.2 Gradient de la densité électronique et chemin de gradient :

En physique, il existe deux types importants de champs dans l'espace tridimensionnel :

(i) les champs scalaires qui spécifient un scalaire en chaque point de l'espace (par exemple la densité électronique  $\rho(r)$ ).

(ii) champs de vecteurs qui spécifient un vecteur en tout point de l'espace (par exemple Gradient de la densité électronique  $\vec{\nabla}\rho(r)$ ).

Le Gradient de la densité électronique  $\vec{\nabla}\rho(r)$  est une grandeur vectorielle définie en chaque point de l'espace par la formule suivante :

$$\vec{\nabla}\rho(r) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k} \quad (2.4)$$

En tous points donné dans l'espace il y a seulement un gradient. Le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de la densité électronique. La figure (2.1) montre que les lignes de champs de gradient du méthanal sont toutes perpendiculaires aux lignes du contour et pointe vers la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge (noyaux atomiques).

Un concept mathématique très important qui peut nous aider à identifier plusieurs propriétés très utiles est le chemin du gradient, qui est vue comme une ligne continue. Un chemin est construit de petits segments de vecteurs, dont chacun a un point d'origine et un point de fin. Les points d'origine et les points où se terminent ces chemins auront lieu quand  $\rho(r) = 0$ . Les points de fin représentent les noyaux atomiques qui sont des maximums de la densité de charge. Sur la figure (2.2) on remarque bien que chaque atome dans le méthanal possède un domaine défini, dont il n'y a pas de chevauchement entre ces domaines. Toutes les lignes dans un domaine sont appelé bassin atomique, ces lignes pointent vers le noyau qui est appelé attracteur.

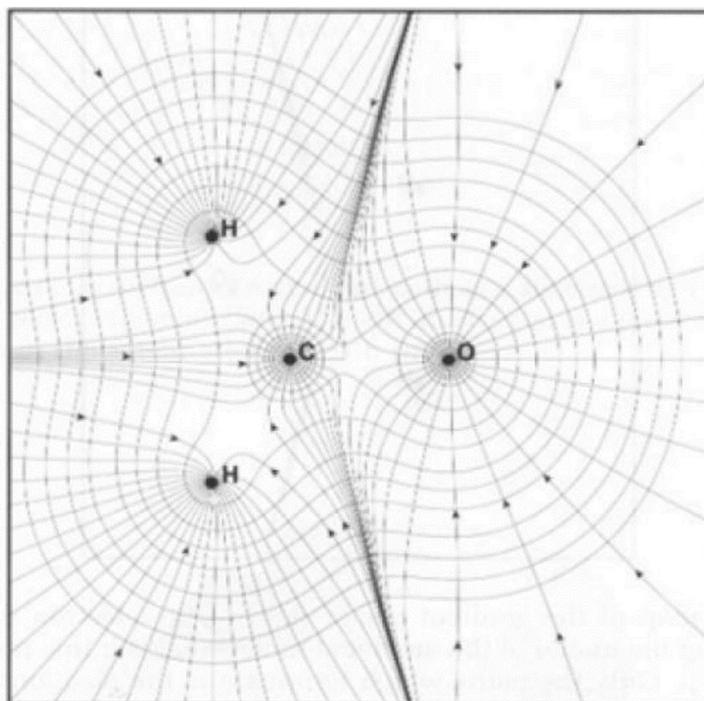


Figure 2-1: Champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de la densité de charge [3].

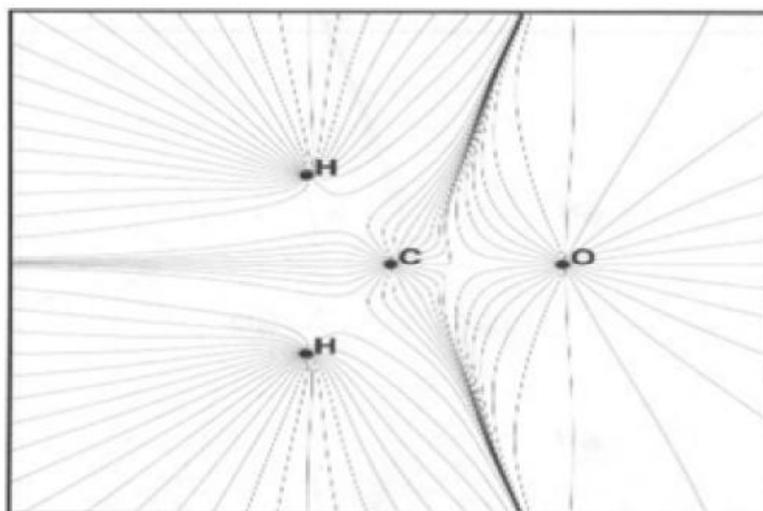


Figure 2-2: Champ de gradient du méthanal [3].

### 2.1.3 Points critiques

A chaque caractéristique topologique de distribution de charge, qu'il s'agisse d'un maximum ou d'un minimum, ou d'un point selle, est associé un point de l'espace appelé point critique (CP), également appelé un extremum. Les propriétés de la distribution de charge peuvent être résumées en termes de ses points critiques. Au point critique, les dérivées premières de la fonction de densité de charge s'annulent. Donc à chaque point critique  $r_c$  :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{k} = \vec{0} \quad (2.5)$$

Un extremum peut être déterminé si c'est un maximum ou un minimum par le signe de sa dérivée seconde (le Laplacien de  $\rho(\vec{r})$ ) ou la courbure à ce point. Généralement, il y a neuf dérivées secondes de  $\rho(\vec{r})$  de la forme  $\frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y}$  qui peuvent être arrangées dans ce qu'on appelle la matrice hessienne, qui lorsqu'elle est évaluée au point critique  $r_c$  et notée  $A(r_c)$  s'écrit :

$$A(r_c) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

La matrice Hessienne est réelle et symétrique donc elle peut être diagonalisée. La diagonalisation de  $A(r_c)$  est équivalente à une rotation du système de coordonnées  $r(x, y, z) \rightarrow r'(x', y', z')$  superposent les nouveaux axes avec les axes principaux de courbure du point critique. La rotation du système de coordonnées est effectuée par une transformation unitaire,  $r' = Ur$ , où  $U$  est une matrice unitaire, construite à partir d'un ensemble de trois équations aux valeurs propres  $Au_i = \lambda_i u_i (i = 1, 2, 3)$  où  $u_i$  est le vecteur de  $i$ ème colonne (de vecteur

propre) en  $U$ . Une transformation de similarité  $u^{-1}Au = A$  transforme la Hessienne dans sa forme diagonale, qui est écrit explicitement comme :

$$A(r_c) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{vmatrix}_{r'=r_c} = \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

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

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \nabla \rho(r) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.8)$$

Les points critiques sont classés selon leur rang ( $\omega$ ) et leur signe ( $\sigma$ ).

Le rang est le nombre de courbure non nul de  $\rho$  au point critique. Un point critique qui a  $\omega < 3$  est mathématiquement instable et va disparaître sous de petites perturbations de la densité causée par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel CP indique un changement dans la topologie de la densité, et par conséquent, une modification de la structure moléculaire. Pour cette raison, on trouve presque toujours  $\omega = 3$ .

Le signe est la somme algébrique des signes des courbures  $\lambda_1, \lambda_2$  et  $\lambda_3$ .

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

- 1) (3,-3) Trois courbures négatives :  $\rho$  est un maximum local
- 2) (3,-1) Deux courbures négatives :  $\rho$  est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondant mais c'est un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan.
- 3) (3, +1) Deux courbures positives :  $\rho$  est un minimum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondant au maximum et le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan.
- 4) (3, +3) Trois courbes sont positives :  $\rho$  est un minimum local.

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

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

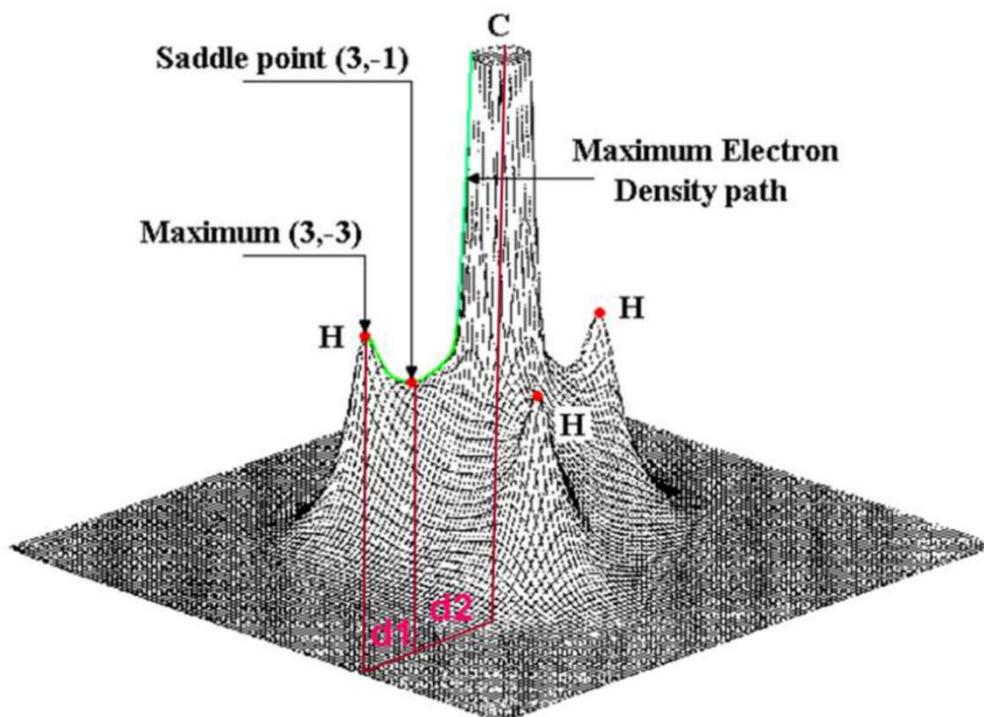


Figure 2-3: Représentation 3-D de la densité de charge électronique, les CP sont indiqués.

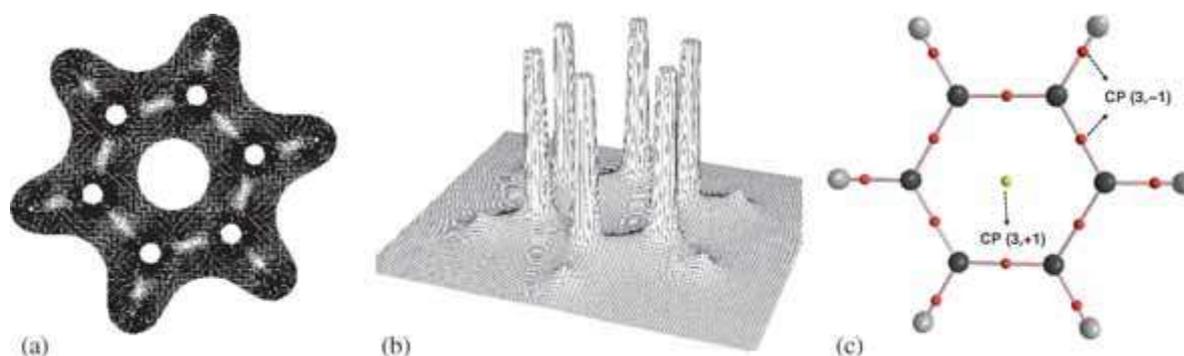


Figure 2-4: (a) La densité électronique, (b) le tracé en relief ; (c) le graphe moléculaire du benzène [4].

Il est évident d'après la distribution topologique de la densité électronique du benzène (figure 2.4c) que le point critique (3, -3) se produit aux positions nucléaires. Dans la théorie AIM, les noyaux agissent comme des attracteurs du gradient de la densité électronique des molécules. Le bassin d'attracteur est une région de l'espace tridimensionnel, qui s'étend sur tout l'espace. Un atome est défini comme l'union de l'attracteur et son bassin associé [5]. On peut voir sur la figure (2.4c) que le point critique (3, -1) se trouve entre chaque paire de noyaux qui sont liés par une liaison chimique dans la molécule de benzène. Il ressort de l'analyse détaillée des caractéristiques topologiques de la densité électronique que des paires de chemins de gradient qui proviennent à chaque point critique (3, -1) et se terminent aux attracteurs voisins [5]. Ces deux chemins uniques décrivent une ligne à travers la densité de charges reliant un noyau voisin sur lequel  $\rho$  est un maximum par rapport à toute ligne voisine. Une telle ligne est connue sous le nom de ligne d'interaction atomique dans l'analyse topologique de la densité électronique [5]. La présence d'un point critique (3, -1) et d'une ligne d'interaction atomique associée met en évidence que la densité de charge électronique est accumulée entre les noyaux qui sont liés. L'existence d'une ligne d'interaction atomique dans une géométrie d'équilibre satisfait à la fois les conditions nécessaires et suffisantes pour que les atomes soient liés les uns

aux autres. Par conséquent, il est appelé chemin de liaison et le point critique (3, -1) est appelé point critique de la liaison (BCP). Toutes ces caractéristiques topologiques définissent le graphe moléculaire.

D'autres points critiques de rang trois surviennent en raison des dispositions géométriques particulières des chemins de liaison. Dans le cas du benzène, les chemins de liaison sont connectés pour former un anneau. Le point critique (3, +1) trouvé à l'intérieur de l'anneau est connu sous le nom du point critique de la boucle (RCP) est observé [5]. Un anneau est défini comme faisant partie d'un graphe moléculaire qui délimite une surface d'anneau [5]. Si les chemins de liaison renferment l'intérieur d'une molécule avec des surfaces d'anneau, alors le point critique de la cage (CCP) (3, +3) est observé [5].

Le nombre et le type de points critiques qui peuvent coexister dans une molécule ou de cristal suivent une relation topologique stricte qui précise que :

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{molécules}) \\ 0 & (\text{cristaux}) \end{cases} \quad (2.9)$$

Où  $n$  est le nombre de Points critiques.

La première égalité est appelée relation de Poincaré -Hopf [6] et s'applique pour les systèmes finis et isolés comme une molécule. La deuxième égalité est connue comme l'équation de Morse et s'applique pour le cas de réseaux périodiques infinis (cristaux)[7].

#### 2.1.4 Le laplacien de la densité électronique ( $\nabla^2 \rho_b$ )

Dans l'analyse topologique de la densité électronique le laplacien ( $\nabla^2 \rho$ ) joue un rôle très important dans la caractérisation des liaisons chimiques. En fait, le ( $\nabla^2 \rho$ ) fournit une base physique pour le modèle de paires d'électrons de Lewis [8, 9]. Il peut être combiné avec d'autres concepts importants dans la théorie de la structure électronique des molécules. Par exemple, ( $\nabla^2 \rho$ ) avec le théorème électrostatique Hellmann-Feynman facilite la caractérisation de la

liaison ou de la non-liaison par rapport à une interaction donnée dans une molécule [5]. Dans la liaison covalente, les deux courbures négatives sont dominantes et  $\nabla^2\rho_b < 0$ . En revanche, dans les liaisons à couches fermées (ou dit "couches remplies"), par exemple l'interaction ionique, ou liaison hydrogène ou interactions vander Walls, l'interaction se caractérise par une déplétion de la densité dans la région de contact des deux atomes et  $\nabla^2\rho_b > 0$ . Dans une liaison fortement polaire, il existe une importante accumulation de densité d'électrons entre les noyaux, comme dans toutes les interactions partageant des électrons, mais les Laplaciens dans ce type de liaison peuvent être d'un signe ou d'autre.

### 2.1.5 Propriétés atomiques intégrées

Selon la théorie AIM, l'espace moléculaire est partitionné en « bassins »  $\Omega$ , chacun correspondant à l'espace parcouru par l'ensemble des chemins aboutissant à un attracteur (Bader 1985, Bader, 1990; Bader 1998, Lecomte, 2003]. Les bassins de séparation de surface sont définis mathématiquement par des trajectoires qui se terminent à un point critique de liaison (3, -1). Comme les trajectoires ne se croisent jamais, une surface interatomique est dotée de la propriété de flux nul, c'est une surface qui n'est traversée par aucun des vecteurs de gradient de  $\nabla\rho(r)$ , cela satisfait à la condition :

$$\nabla\rho(r)n(r) = 0 \quad \forall r \in S(\Omega, r) \quad (2.10)$$

Où  $S$  est la surface d'interaction et  $n(r)$  est un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface au point  $r$ .

Ainsi, à l'aide des atomes dans le concept de partitionnement des molécules, il est possible de définir les propriétés atomiques des atomes dans la molécule. L'une des propriétés importantes des atomes dans la molécule est la population électronique  $N(\Omega)$  et la charge  $q(\Omega)$ :

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad (2.11)$$

$$q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e \quad (2.12)$$

Où  $Z_{\Omega}$  est la charge nucléaire.

Le premier moment  $M(\Omega)$  de la distribution de la charge d'un atome peut être obtenu à partir de l'équation suivante [5] :

$$M(\Omega) = - \int_{\Omega} r_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad (2.13)$$

Où  $r_{\Omega}$  est le vecteur du noyau.

Une autre propriété atomique importante est le moment quadripolaire,  $Q_{zz}(\Omega)$ . Il est défini comme [5],

$$Q_{zz}(\Omega) = - \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(r) d\tau \quad (2.14)$$

## 2.2 La fonction de localisation d'électron (ELF)

La fonction de localisation (en anglais electron localization function (ELF)) a été introduite par Becke et Edgecombe [10] et appliqué pour la première fois à une grande gamme des systèmes, des atomes, des molécules et des solides, par Savin et al. [11]. Quelques années plus tard, Silvi et Savin [12] ont proposé une classification topologique et une rationalisation de l'ELF qui aide à donner une quantification des concepts chimiques associés à la fonction. Après cela, et avec le lancement du logiciel libre TOPMOD1, il y a eu de nombreuses applications de l'ELF aux molécules, clusters et solides.

L'un des concepts clés pour comprendre l'importance de la localisation des électrons est le trou de Fermi, qui est une conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli [13]. Elle permet de répondre à la question difficile posée par Lewis [14], lorsqu'il a présenté en chimie le concept de paires d'électrons. Sa question est la suivante : si la seule loi de la nature agissant sur le mouvement de l'électron est la loi de Coulomb qui est répulsive entre une paire d'électrons, alors comment est-il possible de trouver une paire d'électrons se déplaçant ensemble

dans une certaine région de l'espace ? En fait, Lewis a postulé l'échec de la loi de Coulomb pour les petites distances. En effet, il est important de remarquer que, dans un sens rigoureux, cela n'a aucun sens de parler d'un électron localisé car cela va à l'encontre du principe d'incertitude de Heisenberg. Une belle explication à tout cela est donné par Bader [6]. L'existence d'une paire d'électrons localisée implique qu'il existe une forte probabilité de trouver deux électrons de spin opposé dans une région de l'espace et pour laquelle il existe une faible probabilité d'échange avec d'autres électrons qui sont en dehors de cette région. Pour comprendre cela, il faut penser que comme un électron se déplace dans l'espace, il se déplace également avec son trou de Fermi. Le trou de Fermi lié à un électron donné dans une position donnée dans l'espace est une fonction de distribution qui mesure la diminution due au principe de Pauli de la probabilité de trouver un autre électron du même spin à une certaine position dans l'espace. Par conséquent, cela dépend de la position de l'électron de référence, disons  $\vec{r}_1$ , et sur la position de l'autre électron, dire  $\vec{r}_2$ . Donc, pour un spin donné, la diagonale du trou de Fermi,  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ , devrait être égale à la densité totale pour le spin donné à ce point. C'est le seul moyen d'être sûr que la probabilité de trouver un autre électron de même spin à cette position est nulle, condition nécessaire pour respecter le principe de Pauli. Pour la même raison, pour un  $\vec{r}_1$  fixe, la position de l'électron de référence, l'intégration du trou de Fermi sur  $\vec{r}_2$  correspond à la suppression d'un électron de spin identique. Ainsi, le trou de Fermi décrit la délocalisation spatiale de la charge de l'électron de référence. Comme écrit par Bader, « un électron ne peut aller que là où va son trou et, si le trou de Fermi est localisé, alors l'électron est aussi localisé ».

### 2.2.1 Proposition et interprétation de Becke :

En étudiant la corrélation entre les électrons, on s'est très tôt rendu compte qu'en raison du principe de Pauli, le mouvement des électrons de même spin est fortement corrélé que celui entre les électrons de spin différent. Il semble donc convenable d'étudier la densité de paires d'électrons pour les électrons de même spin et pour les électrons de spin différent, séparément. La densité des paires d'électrons  $\rho_2^{\sigma\sigma'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , nous donne la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  au point  $\vec{r}_1$  lorsqu'un deuxième électron de spin  $\sigma'$  est situé au point  $\vec{r}_2$ . Parce que l'interaction électron-électron ne dépend que de la distance entre les électrons et non pas de l'orientation angulaire, il est pratique de changer le système de coordonnées en ceux définis par

$\vec{r} = 1/2 (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  et  $\vec{s} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ . L'avantage du nouveau système de coordonnées est que maintenant l'interaction électronique ne dépend pas de six variables ( $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ ) mais seulement sur quatre ( $\vec{r}_1$  et  $s$ ). Par conséquent, seule la densité sphérique moyenne des paires d'électrons est nécessaire. Ceci est défini comme

$$\rho_2^{\sigma\sigma'}(\vec{r}_1, s) = \frac{1}{4\pi} \int \rho_2^{\sigma\sigma'}(\vec{r}_1, s) d\Omega_s \quad (2.15)$$

où l'intégration se fait sur les angles du vecteur  $\vec{s}$

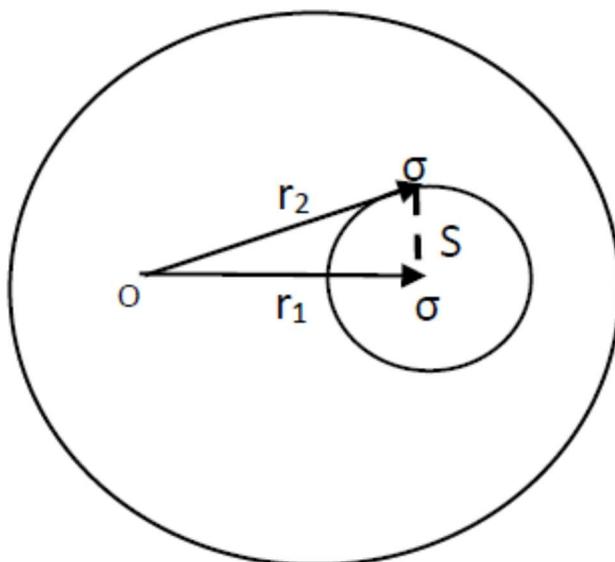


Figure 2-5: Moyenne sphérique autour de la position  $\vec{r}_1$ .

Maintenant, Becke et Edgecombe [15] ont préféré travailler avec la densité conditionnelle des paires pour les électrons de même spin qui est une mesure de la probabilité

conditionnelle de trouver un électron à la position  $\vec{r}_2$  quand avec certitude il y a un électron de même spin à la position  $\vec{r}_1$ . Il est donné par

$$P^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, s) = \frac{\rho_2^{\sigma\sigma}(\vec{r}_1, s)}{\rho^\sigma(\vec{r})} \quad (2.16)$$

où  $\rho^\sigma(\vec{r})$  est la densité électronique des électrons de spin  $\sigma$ , qui est dans l'approximation de Kohn-Sham donné par :

$$\rho^\sigma(\vec{r}) = \sum_i^\sigma \phi_i(\vec{r})^2 \quad (2.17)$$

avec les orbitales de Kohn-Sham sont données par l'ensemble  $\{\phi_i\}$ , et la somme est sur toutes les orbitales occupées de spin  $\sigma$ .

Ensuite, ils ont proposé d'examiner le développement en série de Taylor de la densité conditionnelle sphérique moyenne des paires d'électrons au voisinage du point  $s = 0$  où l'on mesure le comportement à courte distance de l'électron au point  $\vec{r}_2$  approchant le point de référence  $\vec{r}_1$ . Le terme dominant du développement en série de Taylor est donné par :

$$P^{\sigma\sigma}(\vec{r}, s) = \frac{1}{3} \left( \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma} \right) s^2 + \dots, \quad (2.18)$$

où  $\tau_\sigma$  est la densité d'énergie cinétique positive définie par :

$$\tau_\sigma = \sum_i^\sigma (\nabla\phi_i)^2 \quad (2.19)$$

Après Becke et Edgecombe, le développement de Taylor contient toutes les informations de localisation des électrons. Plus la probabilité de trouver le deuxième électron près du point  $\vec{r}$  est faible, plus l'électron de référence est localisé.

Par conséquent, la localisation des électrons est directement liée au support inclus dans le côté droit de l'équation (2.18).

$$D_\sigma = \tau_\sigma - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma}, \quad (2.20)$$

qui est une quantité non négative [16]. On peut aussi facilement démontrer que  $D_\sigma$  s'annule pour l'atome d'hydrogène et aussi pour l'atome d'hélium dans l'approximation Hartree-Fock (HF), et on s'attend également à ce qu'il soit négligeable dans les régions proches des noyaux, où l'on trouve les électrons les plus localisés.

Par conséquent, il est raisonnable de s'attendre à ce que la quantité  $D_\sigma$  soit faible dans les régions de l'espace où la probabilité de trouver un électron localisé ou une paire d'électrons localisés est élevée. Cependant, la fonction  $D_\sigma$  peut avoir des valeurs très élevées dans d'autres endroits, et l'on ne sait pas à quel point il faut être proche de zéro pour considérer un électron à être localisé.

D'ou, Becke et Edgecombe ont proposé deux règles de mise à l'échelle supplémentaires. Le gaz d'électrons homogène dont la densité d'énergie cinétique est donnée par  $D_\sigma^0 = c_f \rho^{5/3}$ , est utilisé comme référence, et pour des raisons de commodité numérique, la fonction est mappée sur un qui est défini entre zéro et un. Par conséquent, ils ont proposé l'ELF suivante :

$$ELF = (1 + \chi_\sigma^2)^{-1} \quad (2.21)$$

Avec

$$\chi_\sigma = D_\sigma / D_\sigma^0. \quad (2.22)$$

De cette façon, on obéit à l'inégalité suivante

$$0 \leq ELF \leq 1 \quad (2.23)$$

Une valeur de l'ELF proche de un correspond à une région de l'espace où il y a une forte probabilité de trouver une localisation électronique, alors qu'une valeur ELF proche de la moitié correspond à une région de comportement semblable à un gaz d'électrons. La fonction ainsi définie est indépendante de toute transformation unitaire des orbitales et en principe elle peut être déduite de la densité électronique. En fait, il suffit d'avoir ceux des procédures actuellement utilisées pour obtenir le potentiel de Kohn-Sham à partir de la densité pour obtenir à partir du potentiel, via les équations de Kohn-Sham, les orbitales nécessaires pour calculer la fonction comme cela a été fait par Kohout et Savin [17]. De plus, la fonction peut être de la même manière indirecte, calculée à partir de la densité obtenue expérimentalement. Il y a eu des déterminations approximatives de l'ELF en utilisant des densités électroniques dérivées des données de diffraction des rayons X [18], et également de légères modifications de l'ELF pour contourner l'utilisation d'orbitales. Ils ont aussi la propriété intéressante de relier l'ELF à d'autres concepts physiques. Le premier [19] proposait d'utiliser la règle de somme pour le trou d'échange pour modéliser directement la probabilité conditionnelle des paires d'électrons. D'autres ont utilisé une fonction d'énergie cinétique approximative pour relier l'ELF au potentiel électrostatique [20], et enfin, l'ELF a également été liée au concept de température électronique [21]. Ce lien entre la température locale et la localisation des électrons a été récemment revue [22]. Il faut également mentionner l'indicateur de localisabilité électronique (ELI) récemment introduit [23], basé sur une fonction de la densité de paires de même spin qui est liée à l'ELF dans une approximation HF, et il diffère de l'ELF dans le cas des fonctions d'onde corrélées.

### 2.2.2 L'interprétation de Savin

L'ELF ainsi présentée est principalement basée sur une interprétation de la densité de probabilité conditionnelle pour les électrons de même spin. Une interprétation conceptuellement différente a été proposée par Savin et al [24], qui ont réalisé que le terme  $D_\sigma$  pouvait être généralisé pour toute densité indépendante du spin comme

$$D = \frac{1}{2} \sum_i (\nabla \phi_i)^2 - \frac{1}{8} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \quad (2.24)$$

On peut facilement vérifier que pour un système couche fermée, les deux expressions sont les mêmes. Le point principal est maintenant de reconnaître le deuxième terme du côté droit de la dernière équation comme la densité d'énergie cinétique de von Weizsacker[25], qui est exact pour l'atome d'hydrogène et l'atome d'hélium dans l'approximation HF et exact pour un système de bosons. Le premier terme du côté droit représente la densité d'énergie cinétique de la molécule étudiée. Par conséquent, dans la région de l'espace où il y a une forte probabilité de trouver une paire d'électrons localisée, la densité d'énergie cinétique de von Weizsacker sera un bon modèle, et la fonction  $D$  aura une valeur proche de zéro. Dans cette interprétation, l'ELF est formellement une mesure de l'excès de la densité d'énergie cinétique due au principe d'exclusion de Pauli. Maintenant, ça devrait être clair que le concept de localisation de paires d'électrons n'est rien d'autre qu'une manifestation du principe d'exclusion de Pauli.

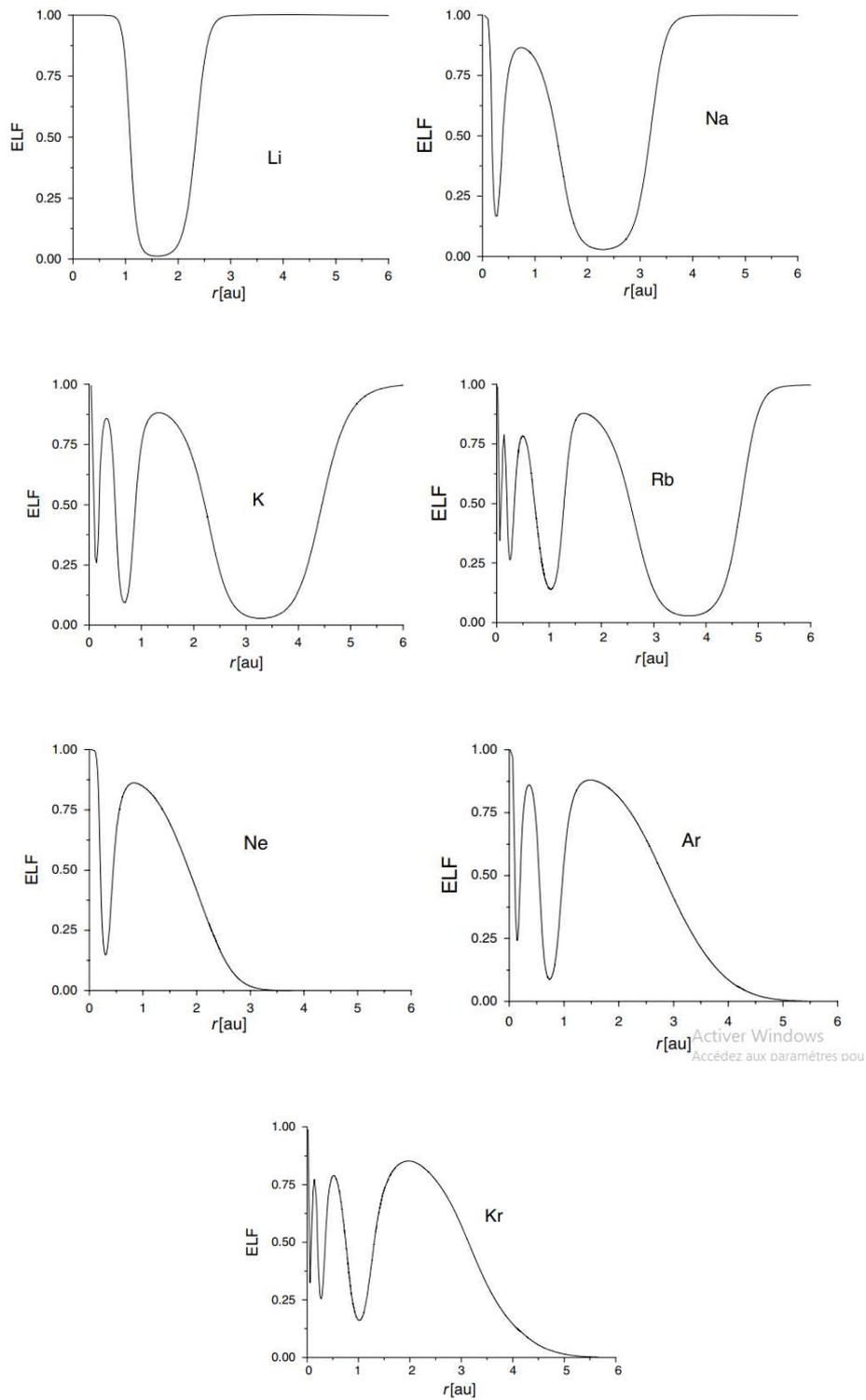


Figure 2-6: Les structures de la couche des atomes Li, Na, K, Rb, Ne, Ar et Kr déterminées par ELF[26].

### 2.2.3 Analogies et différences avec la théorie AIM :

La théorie (AIM) est complètement en fonction des propriétés de la densité électronique. Les maxima et minima de la densité sont utilisés pour définir un volume dans l'espace, qui peut être associé à un atome particulier dans une molécule. De tels atomes dans une molécule ne sont pas clairement sphériques et ils s'étendent sur tout l'espace avec des limites nettes entre deux atomes. Les informations sur les zones d'épuisement ou d'accumulation de charge sont extraites de Laplacien de la densité  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ . Le laplacien d'une fonction détermine où la fonction augmentera localement sa valeur,  $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$ , et où il diminuera son valeur,  $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ . Cela ne peut pas être fait en utilisant uniquement la densité car la densité est une fonction décroissante monotone. Par conséquent, les régions de l'espace où  $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$  représentent les régions de concentration de charge. Bader a préféré travailler avec le négatif du Laplacien  $-\nabla^2\rho(\vec{r})$  de sorte qu'un maximum de cette fonction dénote une position dont la densité électronique est concentrée au maximum. Il a été trouvé que les maxima locaux de la fonction correspondent très bien aux régions de liaison selon *le modèle de valence Shell Electron pair Repulsion* (VSEPR) de Gillespie [27]. Par conséquent, les régions de concentration de charge définies par le laplacien de la densité électronique correspond aux régions de l'espace dominées par la présence d'une seule paire d'électrons. En ce sens, on peut penser que les deux fonctions, ELF et le négatif du Laplacien de la densité électronique, ont la même information. Bader et al [28], ont fait une étude approfondie des caractéristiques topologiques des deux fonctions. Ils ont constaté que, en général, les deux fonctions sont homéomorphes, cela signifie que dans tous les cas étudiés les deux fonctions présentent le même nombre de maxima et de minima et ils sont situés presque sur les mêmes régions. Cependant, il existe des différences systématiques. Dans tous les cas, la distance radiale d'un noyau à laquelle les maxima de l'ELF trouver est toujours plus grand que dans le négatif du laplacien de la densité électronique et, plus important, pour une seule liaison covalente, l'ELF présente une région claire de l'espace entre les deux atomes à la seule exception des liaisons à l'hydrogène, alors que le négatif du Laplacien de la densité électronique cède à des régions séparées associées avec chacun des atomes participants, et cela ne donne pas une visualisation claire de la liaison covalente simple.

Dans un travail ultérieur, Bader et Heard [29] ont conclu que l'ELF a aucune relation directe avec la densité de paires conditionnelle pour les électrons de même spin. Par conséquent, il semble raisonnable d'utiliser les deux fonctions comme des outils complémentaires. A titre d'exemple, Llusar et al [30] ont utilisé les deux fonctions pour étudier la liaison métal-métal dans une série de dimères et complexes, et Chesnut et Bartolotti [31] ont également utilisé les deux fonctions pour étudier l'aromaticité dans certains systèmes cyclopentadiényle substitués. Des exemples plus récents incluent l'étude de liaison inhabituelle dans certains complexes de molybdocène binucléaire pontés par le bismuth [32] la nature de la liaison dans le Léflunomide et certains de ses métabolites actifs biologiques [33] la réactivité du radical hydroxyperoxy [34] la liaison en phase gazeuse singulet et les réactions triplet ion/molécule de  $NbO_3^-$ ,  $NbO_5^-$  et  $NbO_2(OH)_2^-$  avec  $O_2$ [35], l'absorption de  $Pb$  sur les surfaces  $MgO(001)$ ,  $\alpha - Al_2O_3(0001)$  et  $SiO_2$  [36], les interactions de liaison métal-carbonyle[37] l'acidité en phase gazeuse de certains oxyacides[38] et la nature de la liaison trois-centre-quatre électrons.

#### 2.2.4 Outils topologiques

L'ELF est une fonction scalaire de trois variables, afin d'obtenir plus d'informations à partir de là, il est nécessaire d'utiliser une approche mathématique appelée l'analyse topologique différentielle. Cela a d'abord été fait par Silvi et Savin[12], et plus tard étendu par eux et leurs collègues [39, 40]. Malheureusement, on ne peut pas visualiser de manière globale une fonction tridimensionnelle. Habituellement, on a recours à des isosurfaces ou à des cartes de contour. Une fonction tridimensionnelle a une structure plus riche qu'une fonction unidimensionnelle, et leur caractérisation mathématique introduit quelques mots nouveaux qui sont nécessaires pour comprendre et aller plus loin. Le but de cette section est d'expliquer cette nouvelle terminologie de la manière la plus simple possible. Commençons par un exemple unidimensionnel (1D) une fonction  $f(x)$  comme celle de la figure (2.7). La fonction a trois maxima et deux minima caractérisés par le signe de la dérivée seconde. En trois dimensions (3D) il y a plus de possibilités, car il y a neuf dérivées secondes. Par conséquent, on ne parle pas de maxima mais d'attracteurs. En (1D), les attracteurs sont des points, en 3D ils peuvent être un point, une surface ou un volume, ainsi que les minima.

En (1D), chaque attracteur est entouré de deux minima (supposons que les valeurs limites à zéro et à l'infini soient minima), qui délimite une ligne (voir Figure (2.7)) ; en (3D) ils sont entourés d'une surface qui renferme un volume. En (1D), on caractérise mathématiquement les bassins en disant que c'est la ligne formée par tous les points autour de l'attracteur tels que le point plus la dérivée première est plus proche de l'attracteur. En (3D), on suit le gradient de la fonction disant que le bassin est formé par tous les points renfermés dans le volume formé par les lignes de gradient aboutissant à l'attracteur. Dans la figure (2.7) les points où la fonction a la valeur  $f(x) = x_0$ , les lignes joignant les points sont l'équivalent du volume entouré par une isosurface. On les appelle le domaine  $f$ . Dans la figure (2.7), il y a trois domaines  $f$  à  $f(x) = x_0$ . Cependant, si l'on passe à une valeur inférieure de la fonction, proche de  $f(x) = 0$ , on n'aura qu'un seul domaine  $f$ . Il y a une différence importante dans les deux cas. Dans le premier cas, à  $f(x) = x_0$ , les domaines  $f$  renferment chacun un seul attracteur, mais dans le second cas, proche de  $f(x) = 0$ , le seul domaine  $f$  renferme les trois attracteurs. Les domaines  $f$  sont dits réductibles lorsqu'ils contiennent plusieurs attracteurs et irréductibles lorsqu'ils contiennent un seul attracteur. Les bassins formés par les domaines  $f$  irréductibles ont une signification chimique claire et une caractérisation mathématique.

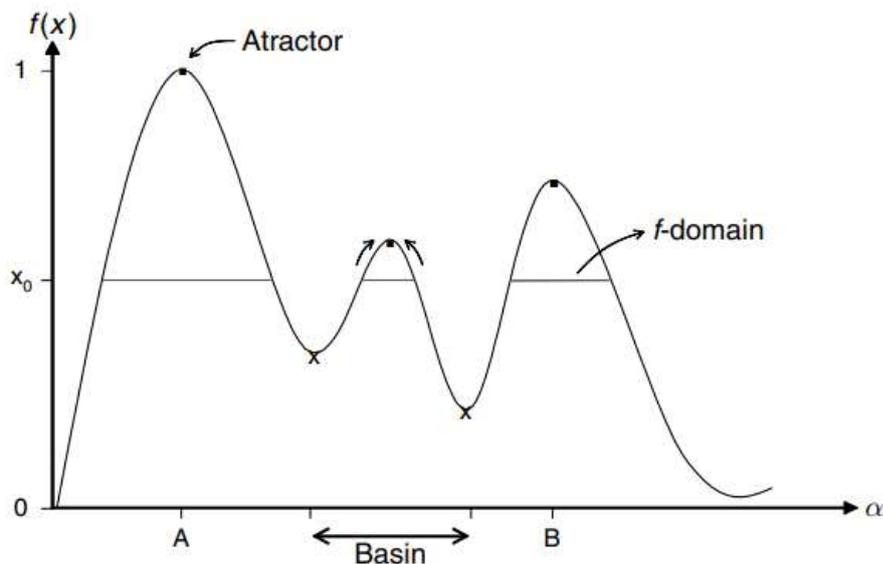


Figure 2-7: Domaines de localisation de  $f(x)$ [26].

Il y a essentiellement deux types de bassins [39]. Si le bassin contient un noyau, il est un bassin de cœur  $C(A)$ , où  $A$  représenté le symbole de l'atome. Sinon c'est un bassin de valence  $V$ . Toujours un bassin de valence sera relié au moins à un bassin de cœur. Un bassin représentant une seule paire d'électrons sera être connecté à un seul bassin de cœur et son attracteur sera appelé monosynaptique  $V(X)$ . Un bassin représentant une liaison covalente sera relié à deux bassins principaux, et son attracteur sera appelé disynaptique  $V(X, Y)$ . Il existe également des ordres polysynaptiques  $V(X, Y, \dots)$ .

*Tableau 2-1: Classification des bassins ELF selon l'ordre synaptique.*

Ordre synaptique	Nomenclature	Symbole	signification chimique
1	Monosynaptique	$V(X)$	paire libre
2	Disynaptique	$V(X, Y)$	liaison covalente
$\geq 3$	Polysynaptique	$V(X, Y, \dots)$	liaison multicentrique

# Bibliographie

- [1] M. Born, Quantenmechanik der Stossvorgänge, *Zeitschrift für Physik*. 38, 803-827 1926.
- [2] M. Born, Quantenmechanik der Stossvorgänge, *Zeitschrift für Physik*. 37, 863-867 1926.
- [3] A. J. C.Chen, B.Wu, *Sci. Sin.B* 28. 235, 1985. iii, 30.
- [4] : P SHYAM VINOD KUMAR, V RAGHAVENDRA and V SUBRAMANIAN J. Chem. Sci. Vol. 128, No. 10, October 2016, pp. 1527–1536. DOI 10.1007/s12039-016-1172-3
- [5] (a) Bader R F W 1990 In *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford: Clarendon Press); (b) Bader R FW 1985 *Acc. Chem. Res.* 18 9; (c) Bader R FW1991 *Chem. Rev.* 91 893
- [6] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules A Quantum Theory*. Oxford University Press : Oxford, U.K, 1990. iii, 33, 34, 35, 37, 43, 47, 53
- [7] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford University Press, Inc. New York, 1997. 34.
- [8] Bader R F W, Johnson S, Tang H T and Popelier P L A 1996 *J. Phys. Chem.* 100 15398
- [9] Fradera X, Austen A M and Bader R F W 1999 *J. Phys. Chem. A* 103 304
- [10] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397
- [11] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert and T. Fassler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1808
- [12] B. Silvi and A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683
- [13] W. Pauli, *Z. Physik* 36 (1926) 336
- [14] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 762
- [15] The oficial WEB site for this commercial software is <http://www.gaussian.com>
- [16] Y. Tal and R. F. W. Bader, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* 12 (1978) 153
- [17] M. Kohout and A. Savin, *Int. J. Quant. Chem.* 18 (1997) 1431
- [18] V. Tsirelson and A. Stash, *Chem. Phys. Lett.* 351 (2002) 142
- [19] S. R. Gadre, S. A. Kulkarni and R. K. Pathak, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3574

- [20] P. Fuentealba, *Int. J. Quant. Chem.* 69 (1998) 559
- [21] P. K. Chattaraj, E. Chamorro and P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 114
- [22] P. Ayers, R. Parr and A. Nagy, *Int. J. Quant. Chem.* 90 (2002) 309
- [23] M. Kohout, K. Pernal, F. Wagner and Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.* 112 (2004) 453
- [24] A. Savin, H. J. Flad, J. Flad, H. Preuss and H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 104 (1992) 185
- [25] C. Von Weizsacker, *Z Phys* 96 (1935) 431
- [26] : Patricio Fuentealba, E. Chamorro, and Juan C. Santos, *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*, Vol. 19, January 2007, <https://www.researchgate.net/publication/235973503>
- [27] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, van Nostrand Reinhold, London, 1972; R. J. Gillespie and R. S. Nyholm, *Rev. Chem. Soc.* 11 (1957) 239
- [28] R. F. W. Bader, S. Johnson, T. H. Tand and P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* 100 (1996) 15398
- [29] R. F. W. Bader and G. L. Heard, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 8789
- [30] R. Llusar, A. Beltran, J. Andres, F. Fuster and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9460
- [31] D. B. Chesnut and L. J. Bartolotti, *Chem. Phys.* 257 (2000) 175
- [32] S. Roggan, G. Schnakenburg, C. Limberg, S. Sandhoefner, H. Pritzkow and B. Ziemer, *Chem.Eur. J.* 11 (2004) 225
- [33] J. J. Panek, A. Jezierska, K. Mierzwicki, Z. Latajka and A. Koll, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* 45 (2005) 39–48.
- [34] (a) A. Bil and Z. Latajka, *Chem. Phys.* 305 (2004) 243 (b) A. Bil and Z. Latajka, *Chem. Phys.* 303 (2004) 43
- [35] J. R. Sambrano, L. Gracia, J. Andres, S. Berski and A. Beltran, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10850
- [36] J. R. B. Gomes, F. Illas and B. Silvi, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 132
- [37] J. Pilme, B. Silvi, M. E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4506
- [38] J. Boily, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4276
- [39] A. Savin, B. Silvi and F. Colonna, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1088.
- [40] S. Noury, F. Colonna, A. Savin and B. Silvi, *J. Mol. Struct.* 450 (1998) 59

# Chapitre3

## 3 Résultats et discussions

### 3.1 Détails de nos calculs

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier les réponses optiques et leurs relations avec les propriétés de la liaison. Par suite nous avons déterminé les éléments de la matrice de quantité de mouvement et les structures de bande, ainsi que l'étude des transitions interbande et intrabande autorisées qui obéissent aux règles de sélection [1]. Afin d'assurer la précision de nos calculs, nous avons suivi la méthodologie du premier principe basée essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), schématisée dans l'approche des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW telle que mise en œuvre dans le code ELK [2]. Nous avons utilisé le potentiel modifié Becke et Johnson (mBJ) [3] pour le potentiel d'échange-corrélation. Le potentiel d'échange mBJ était accessible via une interface vers la bibliothèque LIBXC [4]. Le degré de satisfaction de convergence a été atteint en considérant un certain nombre des fonctions de base FP-LAPW jusqu'à  $R_{MT} \times K_{max}$  égal à 8 (où  $R_{MT}$  est le rayon minimum muffin-tin des sphères et  $K_{max}$  est l'amplitude de plus grand vecteur  $k$  dans l'expansion de l'onde plane). Pour préserver le même degré de convergence pour les paramètres de réseau  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$ , nous avons maintenu les valeurs des  $R_{MT}$  et  $K_{max}$  constantes sur toute l'intervalle d'espacement de réseau considérée. Cependant, l'expansion de Fourier de la densité de charge a été tronquée à une valeur de  $G_{max} = 12(Ry)^{1/2}$ .

En règle générale, pour les mesures locales (la fonction de localisation de l'électron (ELF) [5], la théorie des atomes dans une molécule (AIM) [6], et la polarisation dipolaire), nous

avons utilisé le package de simulation *ab initio* de Vienne (VASP) [7]. Nous avons utilisé l'onde augmentée (PAW) pour toute description électronique de l'interaction du noyau-électrons [7]. La minimisation d'énergie totale a été obtenue en calculant les forces Hellmann-Feynman et le tenseur des contraintes. Les paramètres de maille optimisés et la relaxation des positions atomiques calculés à l'aide du code ELK ont été optimisés avec la méthode du gradient conjugué au sein de VASP. La relaxation atomique était arrêtée lorsque les forces agissant sur les atomes étaient inférieures à 0,01 eV/Å. Les intégrales de la zone de Brillouin ont été approximées en utilisant le schéma de Monkhorst et Pack [8], et les énergies ont convergées par rapport à la densité de point  $k$  avec un espace de  $0,03\text{Å}^{-1}$ . De plus, l'énergie d'onde plane cutoff de 900 eV était nécessaire pour assurer la convergence. En plus de réponse linéaire, nous avons étudié la réponse non linéaire de la susceptibilité du second ordre ainsi que leurs contributions interbande et intrabande [9], que nous avons étudié avec l'image des particules indépendantes [1] implémenté dans le code ELK.

L'analyse des interactions de liaison basée uniquement sur la distribution de densité de charge peut conduire à une identification incorrecte de la nature de la liaison chimique. Ainsi, afin d'analyser les contributions ioniques/covalentes à la liaison chimique, nous avons effectué une analyse de Bader [6] basé sur la théorie AIM. Dans cette approche, chaque atome d'un cristal est entouré d'une surface efficace qui traverse une région de minima de la densité de charge, et la charge totale d'un atome (Bader charge,  $Q(\Omega)$ ) est déterminé en intégrant cette région. De plus, afin de mesurer les paires d'électrons, nous avons utilisé la technique ELF conçu par Becker et Edgecombe [5] selon la méthode d'analyse intuitive proposée par Savin et al. [10] dans le cadre de la DFT, où la technique ELF peut être compris comme une mesure locale de l'excès d'énergie cinétique locale des électrons en raison du principe de Pauli. La topologie ELF fournit une partition en domaines électroniques localisés appelés bassins. Ces bassins sont ensuite utilisés pour rationaliser les schémas de liaison dans les molécules et les solides. L'ordre synaptique d'un bassin ELF de valence est le nombre de bassins principaux avec lesquels ils partagent une liaison commune (surface à flux nul). Chaque bassin de valence est ensuite représenté par un sens chimique selon la théorie de Lewis : un bassin monosynaptique marqué  $V(A)$  dans la région des paires isolées de l'atome  $A$  ou d'un bassin disynaptique marqué  $V(A, B)$  pour les liaisons à deux centres  $A$ - $B$ . Dans l'ensemble, les emplacements spatiaux des bassins correspondent étroitement à la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (VSEPR) [11]. Les procédures topologiques utilisées pour

AIM et Les analyses ELF ont été extraites du package VASP, et elles ont été analysées en utilisant le code TOPCHEM [12]. L'amplitude du moment dipolaire électrostatique (noté  $\mu$ ) [13,14,15] a été calculé à partir des bassins ELF [16] comme suit :

$$\mu_x(\Omega) = \int_{\Omega} (x - X_c) \rho(r) dr^3 \quad (3.1)$$

$$\mu_y(\Omega) = \int_{\Omega} (y - Y_c) \rho(r) dr^3 \quad (3.2)$$

$$\mu_z(\Omega) = \int_{\Omega} (z - Z_c) \rho(r) dr^3 \quad (3.3)$$

où  $X_c, Y_c, Z_c$  sont les coordonnées cartésiennes des centres nucléaires. Ensuite  $|\mu|$  a été calculé comme la racine carrée de la somme des composants au carré. En raison de l'invariance de  $|\mu|$  par rapport à l'orientation de l'axe du système, il était possible de comparer les paires isolées de polarisation dans différents environnements chimiques [17].

## 3.2 Les Propriétés structurales

Une optimisation géométrique complète était nécessaire en raison de l'architecture compliquée des composés étudiés, nous avons donc procédé à une optimisation numérique approfondie et une relaxation en ordre pour assurer la stabilité des structures d'équilibre à pression nulle. Les valeurs prédites sont présentées dans le tableau (3-1). La juxtaposition avec les propriétés structurales disponible de  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$  indique que nos calculs théoriques sont proches des résultats expérimentaux [18,19].

Tableau 3-1: Les paramètres de réseau calculés  $a$ ,  $b$  et  $c$  (en angströms) et l'angle  $\beta$  pour les composés étudiés dans la phase monoclinique  $Cc$ .

	$a$	$b$	$c$	$\beta$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	7.41, 7.28 <sup>a(exp)</sup>	12.59, 12.35 <sup>a(exp)</sup>	11.80, 11.45 <sup>a(exp)</sup>	102.69, 100.63 <sup>a(exp)</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	7.74	13.22	12.40	102.46
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	7.42, 7.31 <sup>b(exp)</sup>	12.78, 12.67 <sup>b(exp)</sup>	11.76, 11.53 <sup>b(exp)</sup>	98.74, 98.87 <sup>b(exp)</sup>
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	7.75, 7.59 <sup>b(exp)</sup>	13.44, 13.18 <sup>b(exp)</sup>	12.35, 12.07 <sup>b(exp)</sup>	98.86
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	7.42	12.85	11.78	98.98
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	7.74	13.55	12.43	100.15
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	7.38	12.29	11.48	102.33
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	7.44	13.21	12.48	105.56

<sup>a</sup> Cité de la référence [18]

<sup>b</sup> Cité de la référence [19]

Afin de comprendre la stabilité mécanique de ces composés, nous avons calculés les constantes élastiques à partir de la réponse linéaire en utilisons la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Les constantes élastiques d'un matériau décrivent sa réponse à une contrainte appliquée ou à la contrainte requise pour maintenir une déformation donnée. Les propriétés élastiques des solides font partie des propriétés les plus fondamentales qui peuvent être prédites à partir des calculs d'énergie totale à l'état fondamental. Non seulement le tenseur élastique spécifie la réponse d'un matériau aux contraintes appliquées, mais il fournit également des critères sur la stabilité réelle de la structure. Le tenseur élastique de monocristaux permet également de prédire dans une large mesure les propriétés mécaniques des matériaux polycristallins. La contrainte et la déformation ont à la fois trois constantes de traction et trois de cisaillement issues d'une matrice symétrique  $6 \times 6$ , avec 27 composantes différentes, dont 21 sont indépendantes. Cependant, toute symétrie présente dans la structure peut réduire le nombre de ces composants. Les critères bien connus de stabilité de Born [20] pour un système monoclinique sont les suivants [21,22] :

$$\begin{aligned}
& C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\
& (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2 C_{12} + 2 C_{13} + 2 C_{32}) > 0, \\
& (C_{33}C_{35} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, \\
& (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0, \\
& [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2 + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33})] > 0, \\
& \{[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - \\
& [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}(C_{11}C_{22}C_{33} - \\
& C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}) > 0\} \tag{3.4}
\end{aligned}$$

Les valeurs prédites des constantes élastiques sont présentées dans le tableau (3-2). Toutes les conditions requises pour la stabilité mécanique données dans l'équation (3.4) ont été simultanément satisfaites, ce qui indique clairement que les structures prédites sont des phases mécaniquement stables. Selon les conditions indiquées ci-dessus, les composés à base de sélénium et de soufre correspondent à la stabilité à l'équilibre pour la structure monoclinique *Cc*. Toutefois, il convient de noter que d'autres structures [23,24] pourraient exister avec d'autres groupes symétriques. En fait,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$  et  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$  ont déjà été synthétisés dans un système tétragonal (*I4 / mcm*) [24] et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  dans un système *Fdd2* [19]. Cela est dû aux différents types de connexion pour les blocs de construction (type de partage de coin plus souple en *Cc* mais de type de partage de bord étroit en *I4 / mcm*, ou avec un arrangement différent en *Fdd2*). Cependant, cette question sort du cadre de la présente étude.

*Tableau 3-2: Les constantes élastiques ( $C_{ij}$  en GPa) pour les composés étudiés dans la phase monoclinique *Cc*.*

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{33}$	$C_{35}$	$C_{44}$	$C_{46}$	$C_{55}$	$C_{66}$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	28.24	24.12	16.07	5.07	42.56	17.32	8.19	40.89	2.93	12.90	1.85	-0.52	11.01
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	21.28	19.42	12.96	3.84	34.43	13.91	5.29	32.18	2.68	9.75	1.5	0.33	8.46
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	28.47	23.42	17.34	2.62	42.54	22.04	2.7	40.35	-0.1	10.53	2.45	5.14	9.47
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	20.93	17.52	12.93	2.9	31.64	16.04	3.09	31.51	0.78	8.21	1.84	3.07	7.82
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	26.84	22.89	17.14	2.34	40.00	21.17	2.82	36.09	-0.1	9.13	2.22	3.72	8.67
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	19.19	17.32	12.62	2.69	29.24	15.00	3.76	27.98	1.22	6.96	1.7	1.39	6.68
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	25.64	22.35	11.56	2.22	23.54	14.11	2.86	24.33	-0.1	6.12	1.12	-0.13	6.13
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	33.22	30.12	17.11	5.50	43.86	17.95	8.64	42.11	3.74	13.24	2.22	-0.47	11.56

### 3.3 La structure de bande et les contributions orbitales

Pour obtenir une compréhension quantitative des propriétés électroniques des composés étudiés, nous avons calculé leurs structures de bande en fonction du potentiel mBJ. Toutes les structures avaient une bande interdite directe ( $E_g$ ) au point ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et leurs valeurs sont présentées dans le tableau (3-3). La valeur de la bande interdite calculée pour le composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  est en bon accord avec la valeur expérimentale. Cependant, les valeurs pour  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$  sont plus élevées que les valeurs théoriques obtenues avec l'approximation GGA. La bande interdite déterminée est relativement large pour les matériaux à base d'anion soufre, qui est une condition préalable pour les l'application NLO l'infrarouge [25]. De plus pour comprendre la contribution orbitale de chaque bande, nous avons généré les tracés de structure de bande avec les composantes orbitales projetées où les cercles, les triangles et les carrés colorés représentent respectivement les états de groupe : s, p et d, et les tailles du symbole est proportionnelle au poids orbital (figure (3-1) (a)). Nous avons tracé l'isosurface orbitale pour le plus haut et le plus bas orbitales moléculaires occupés (HOMO et LUMO, respectivement) (figure (3-1) (b-g)). Nous avons trouvé que tous les composés avaient la structure Cc pour le même réorganisation bande-orbitale le long de la courbe de trajet à symétrie élevée. Ainsi, dans l'analyse orbitale, nous avons représenté le tracé de  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  comme un prototype (figure 3-1).

La figure (3-1(a)) montre clairement que la bande de conduction provient des orbitales Ge-p. Cependant, l'HOMO est principalement dérivé des orbitales non-liant Ge-4s, et le LUMO est principalement dérivé des orbitales S-3s. Ainsi, l'écart énergétique HOMO-LUMO peut être utilisé comme mesure de l'énergie du transfert de charge des orbitales de soufre vers les orbitales de germanium. Ces orbitales sont principalement impliquées dans les transitions parce qu'elles construisent le diagramme de polarisabilité. Notre analyse de la contribution orbitale de chaque bande pour tous les composés a montré que la bande de valence peut être divisée en trois sous-bandes, c'est-à-dire la bande la plus basse, moyenne et supérieure. La bande la plus basse est due principalement en raison de l'hybridation des états Ge-s, Ge-p et S-s (non représentée sur la figure1 (a)). La bande moyenne est principalement due au M-d (M=Zn,Cd et Hg) et Ge-s. la bande de valence la plus élevée au niveau de fermi est principalement due au

Ge-p avec une contribution des états Q-p (S-Se). Le résultat principal est la différence de la valeur de la bande interdite lorsque l'anion de séquence se déplace de S à Se (Tableau (3-3) et les figures ((3-2) -(3-9)). Cette différence est due à l'orbitale Ge-d interagissant fortement avec les orbitales Q-p et aux différences d'hybridation directement lié au rayon atomique du chalcogénure. L'intégration de la population orbitale illustre cette différence. L'interaction avec l'orbitale implique principalement Ge-4p-4d avec  $3p_{zx}$ ,  $4p_{zx}$  et  $5p_{xy}$  pour les anions S et Se. Cette forte hybridation entre les orbitales diminue la valeur de la bande interdite. De façon intéressante, parmi tous les changements de la valeur de la bande interdite, le remplacement du cation bivalent M de Zn avec Hg ne produit qu'une très légère différence dans la valeur de  $E_g$ . Dans l'analyse, nous avons également utilisé notre nouvelle prédiction comme entrée. Nous avons remplacé le cation Ge en utilisant des métaux avec une électronégativité égale, c'est-à-dire Sn et Si, tout en gardant l'anion S fixe. Contrairement au remplacement de l'atome divalent, le cation de la colonne XIV affecte la forte contribution orbitale à la fois dans la conduction et sous-bandes de valence moyenne. Par conséquent, les changements dans les propriétés électroniques sont attribuables à l'hybridation entre les états M-d et M'-s, qui déplacent cette sous-bande sur le niveau de fermi favorisant ainsi l'interaction entre les orbitales HOMO et LUMO.

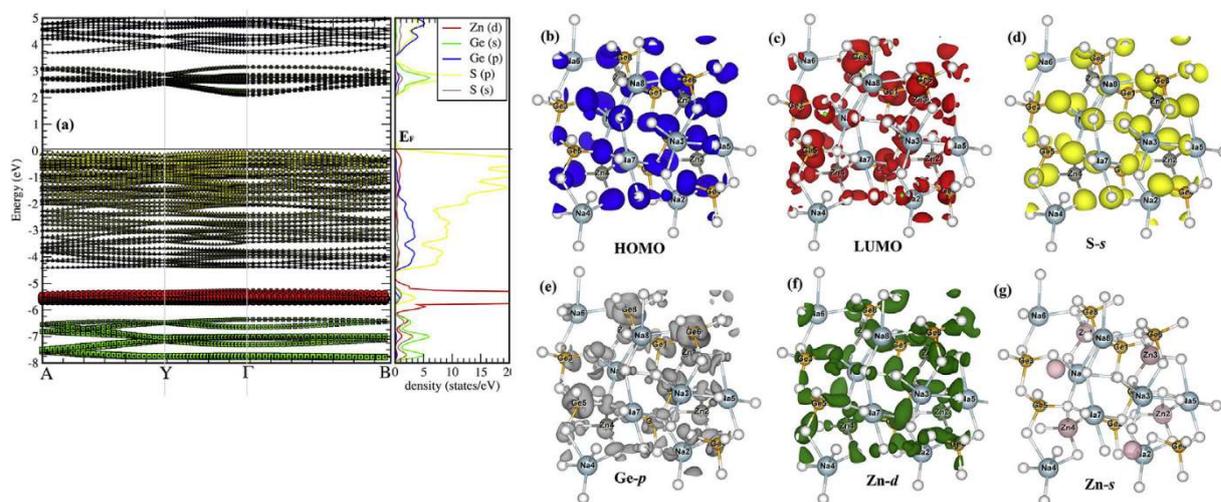


Figure 3-1: (a) La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  dans l'approximation (GGA), où les bandes sont colorées pour distinguer la contribution orbitale de chaque atome. (b-g) Les isosurfaces des orbitales constituant en (a)

Tableau 3-3: Énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) calculée au niveau mBJ.

	$E_g$	$E_g(\text{Exp})$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	3.21	3.25 <sup>a (exp)</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	2.22	
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	3.31	2.6 <sup>b (GGA)</sup>
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	2.25	1.94 <sup>b (GGA)</sup>
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	3.04	
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	2.08	
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	4.31	
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	2.74	

<sup>a</sup> Cité de la référence [18]

<sup>b</sup> CASTEP-VASP de la référence [19]

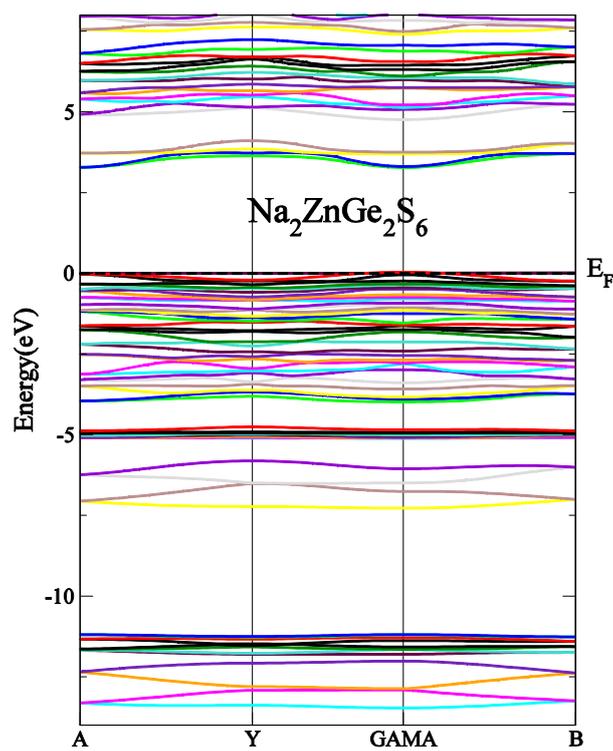


Figure 3-2: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ .

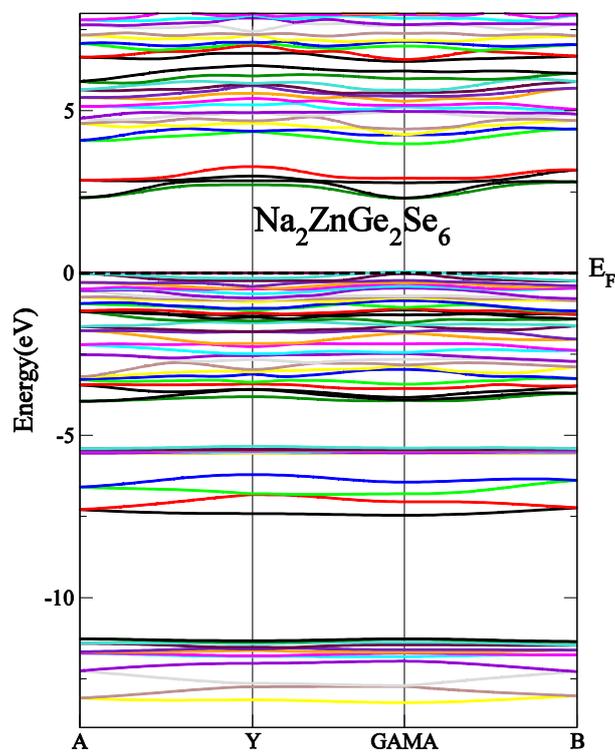


Figure 3-3: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ .

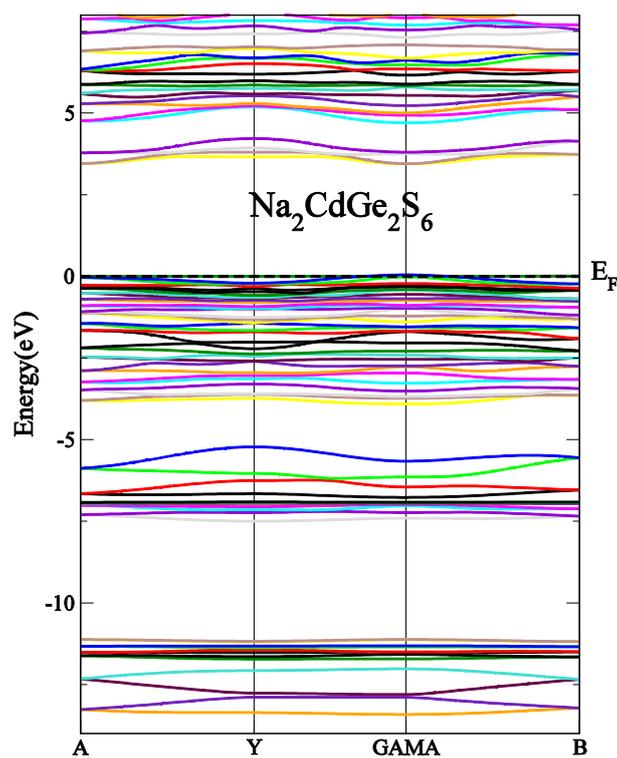


Figure 3-4: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ .

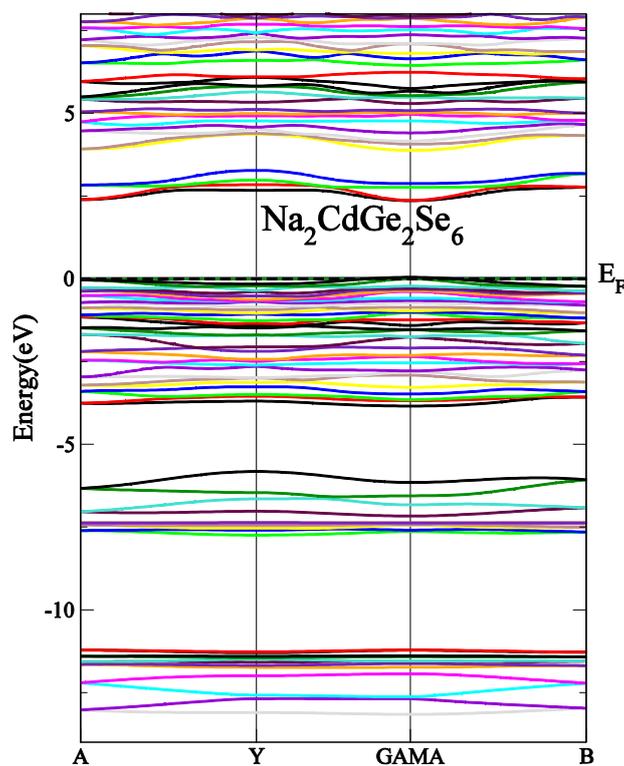


Figure 3-5: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ .

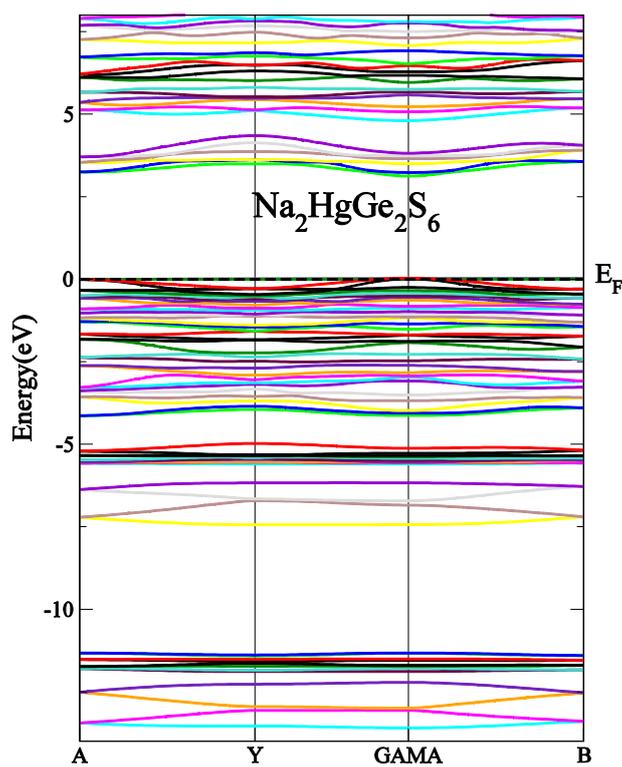


Figure 3-6: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ .

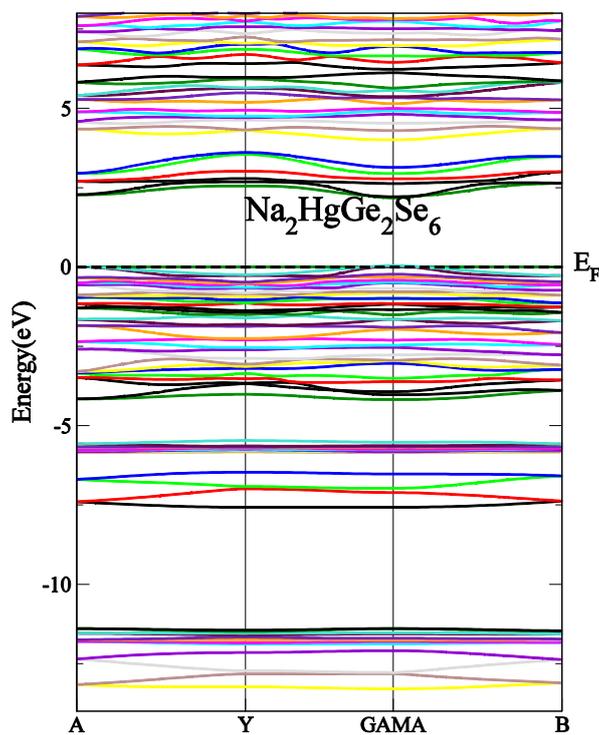


Figure 3-7: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ .

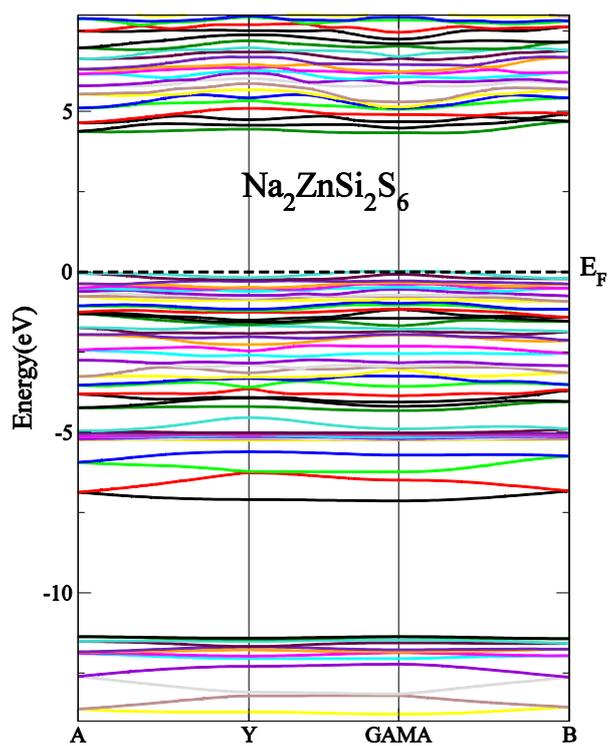


Figure 3-8: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ .

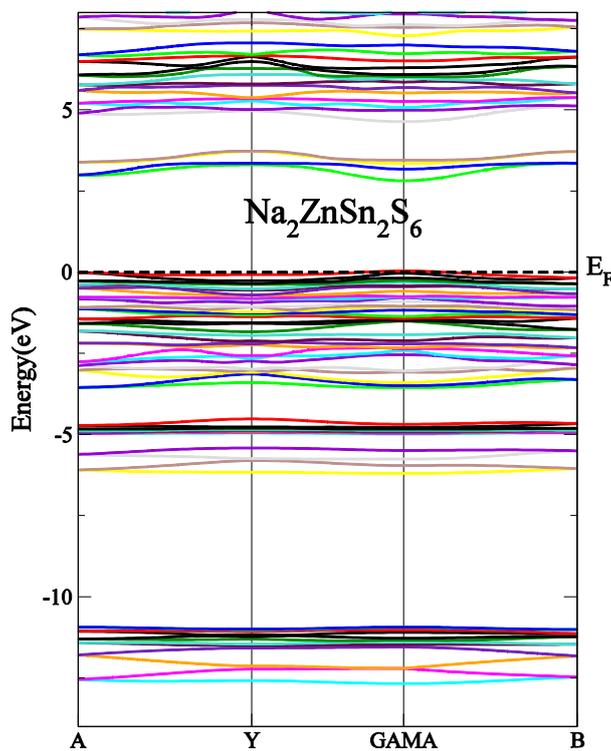


Figure 3-9: La structure de bande du  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .

### 3.4 Analyses de la liaison

Il est bien connu que dans les calculs DFT, l'analyse de la densité électronique dans les approches en espace réel est essentielle pour déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un composé. Cette analyse est nécessaire car les électrons de valence sont impliqués dans la bande interdite ainsi que les grandeurs optiques, telles que les moments dipolaires et les dérivés associés [26]. Ainsi, pour déterminer les relations entre la bande interdite, les propriétés optiques linéaires et NLO, et l'organisation des électrons dans les composés étudiés, nous avons utilisé une interprétation quantique de techniques combinées avec des calculs ELF/AIM, capturant ainsi toutes les gammes des grandeurs chimiques dans les structures des composés. Les domaines électroniques localisés induits par la mesure ELF ont été déterminés pour les composés à base de soufre avec le cation  $M'$  comme Si, Ge et Sn. Les isosurfaces de liaison ELF de ces composés sont illustrés dans la Figure (3-10). Ces figures indiquent que le domaine de la localisation électronique est formé de trois types de bassins disjoints, qui sont distribués polyédriquement autour de l'anion Q. les deux bassins disynaptiques suivant l'axe des liaisons forment les liaisons Zn-Q et Na-Q, et une autre avec une forme plus petite est présenté au milieu de la liaison Ge-Q. La liaison Ge-Q à un caractère covalent polarisé, alors que les autres bassins sont polarisés et également déformé. De plus, en raison du comportement non sphérique du bassin anionique Q, la topologie ELF montre que certains changements structurels se produisent, ce qui confirme le caractère principalement ionique des liaisons Zn-Q et Na-Q [27].

Les isosurfaces de  $Na_2ZnSi_2S_6$ ,  $Na_2ZnGe_2S_6$  et  $Na_2ZnSn_2S_6$  sont illustrés dans la figure(3-10), où la liaison  $M'$ -S (bassin) est mise en évidence. Il est clair que le composé à base du cation Sn a une orientation différente pour ses polyèdres. Ainsi, afin de parvenir à une description précise des caractères de la liaison des polyèdres  $M'Q_4$ ,  $NaQ_5$  et  $MQ_4$ , nous avons intégré la population de tous les bassins ELF. Comme prévu, nous avons trouvé que la polarisation dans le bassin de valence Na est faible et que la plupart de ses électrons sont transférés à l'anion, ce qui rend le bassin décynaptique de valence  $V(Na,Q)$  plus grand avec une population importante (les valeurs moyennes pour les trois cas de Q,  $\bar{N} \sim 5.74$  électrons) (figure (3-10)). La figure montre que le domaine topologique de l'atome Q est fortement polarisé le long de l'axe Q- $M'$  et il englobe largement les domaines ELF autour de l'anion Q, mais sans chevauchement avec les atomes voisins (M et Na). Ainsi, le domaine M-Q a 2.24

électrons alors que le domaine  $M'-Q$  a 2 électrons, ce qui correspond généralement à une seule liaison covalente. Les indices de polarité des liaisons des trois bassins disynaptiques  $V(S-M')$  sont  $P_{Si-S} = 0.88$ ,  $P_{Ge-S} = 0.89$ ,  $P_{Sn-S} = 0.96$ , qui reflètent les augmentations de la polarisation entre les atomes formant les liaisons covalentes polarisés  $S-M'$ . En raison de la différence d'électronégativité entre les atomes formant les liaisons et la nature de l'environnement chimique, il est essentiel d'intégrer le moment dipolaire. Ainsi, afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus dans une étude précédente [18], nous avons calculé la magnitude du moment dipolaire électrostatique  $\mu$  pour chaque bassin de cœur et de valence. Le tableau (3-4) montre que nos valeurs concordent bien avec celles obtenues par Li et al. [18]. Cependant, selon le tableau 4, on peut en conclure que le moment dipolaire  $\mu$  est plus affecté en remplaçant un anion par un autre anion qu'en remplaçant un cation  $M'$  par un autre cation. Ce comportement a également été établi en comparant la valeur de  $\mu$  pour  $Na_2ZnGe_2S_6$  [18] et  $Na_2ZnSn_2S_6$  [19] dans des études précédentes avec différentes structures synthétisées. Les métaux tels que Ge, Si et Sn ont tendance à former des tétraèdres  $MQ_4$  déformés [28,29], et ils aident à construire une structure polaire. Cependant, il convient de noter que la tendance d'un élément à gagner ou à perdre des électrons (les états du noyau externe) et celle des voisins à influencer un élément sont importantes pour la construction du moment dipolaire de polarisation. En fait, le cation  $M'$  peut être remplacé par un autre ayant la même électronégativité mais la nature de la liaison est modifiée, probablement en raison de la nature des interactions entre les polyèdres. Par conséquent,  $\mu$  est plus prononcé lorsque le cation est lié à un anion plus électronégatif. Les moments dipolaires et la topologie ELF démontrent que la grande réponse NLO est principalement attribuable aux effets coopératifs des unités  $[M'Q_4]$  et  $[MQ_4]$ .

Tableau 3-4: Le moment dipolaire local ( $\mu$  en debye) pour les composés  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{Se}_6$ , et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{Se}_6$ .

	$\mu$ (Na(1)S <sub>6</sub> )	$\mu$ (Na(2)S <sub>6</sub> )	$\mu$ (Ge (1)S <sub>4</sub> )	$\mu$ (Ge (2)S <sub>4</sub> )	$\mu$ (Zn (1)S <sub>4</sub> )
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	25.661 <sup>a</sup>	13.856 <sup>a</sup>	65.324 <sup>a</sup>	75.470 <sup>a</sup>	54.224 <sup>a</sup>
	23.33 <sup>b (exp)</sup>	28.28 <sup>b (exp)</sup>	67.68 <sup>b (exp)</sup>	76.36 <sup>b (exp)</sup>	51.60 <sup>b (exp)</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	34.291 <sup>a</sup>	22.206 <sup>a</sup>	77.587 <sup>a</sup>	81.127 <sup>a</sup>	63.703 <sup>a</sup>
	$\mu$ (Na(1)S <sub>6</sub> )	$\mu$ (Na(2)S <sub>6</sub> )	$\mu$ (Si (1)S <sub>4</sub> )	$\mu$ (Si (2)S <sub>4</sub> )	$\mu$ (Zn (1)S <sub>4</sub> )
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{Se}_6$	17.991 <sup>a</sup>	12.591 <sup>a</sup>	15.705 <sup>a</sup>	24.839 <sup>a</sup>	11.308 <sup>a</sup>
	$\mu$ (Na(1)S <sub>6</sub> )	$\mu$ (Na(2)S <sub>6</sub> )	$\mu$ (Sn (1)S <sub>4</sub> )	$\mu$ (Sn (2)S <sub>4</sub> )	$\mu$ (Zn (1)S <sub>4</sub> )
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{Se}_6$	29.310 <sup>a</sup>	14.536 <sup>a</sup>	38.165 <sup>a</sup>	66.582 <sup>a</sup>	9.786 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> calculé.

<sup>b</sup> cité de la réf [18].

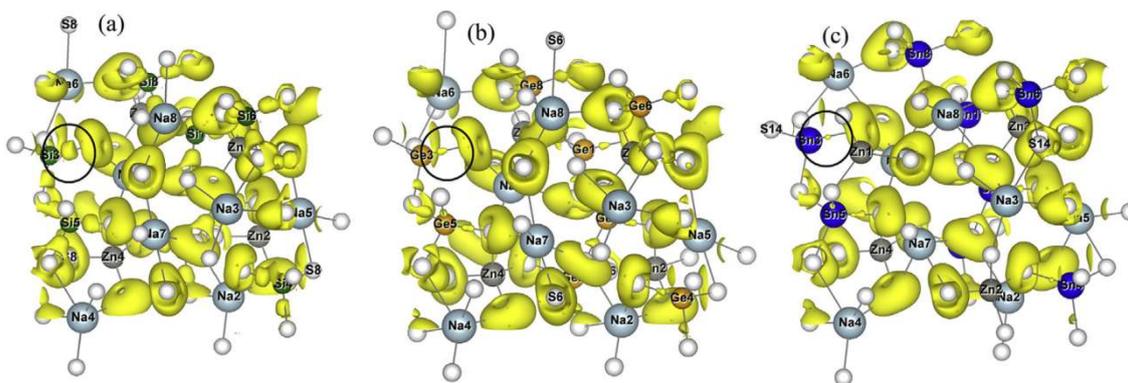


Figure 3-10: Domaines de localisation ELF (ELF=0.84) pour les composés : (a)  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , (b)  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  et (c)  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ . Les liaisons Si-S, Ge-S et Sn-S sont entourées pour mettre en évidence le changement de volume du bassin.

### 3.5 La Réponse linéaire au champ électrique

La matière peut être considérée comme un ensemble d'atomes ou de molécules chargés positivement, entourés d'électrons chargés négativement. Dans un matériau d'optique ordinaire (c'est-à-dire linéaire), la présence de la lumière monochromatique de fréquence  $\omega$  et de champ électrique  $E$  de faible intensité provoque une légère séparation des charges liées dans le matériau (les noyaux atomiques et leurs électrons), le champ électrique a tendance à déplacer, en général, à la fois les charges négatives et positives : les charges positives dans le même sens du champ électrique, les charges négatives dans le sens opposé. Par conséquent la présence d'une distorsion de la distribution spatiale entre les électrons et le noyau. Cette séparation de charge résulte en une collection de moments dipolaires induits  $\mu$ . La polarisation électrique induite  $P$  est définie comme le moment dipolaire moyen par unité de volume, cette polarisation induite dépend linéairement de l'intensité du champ électrique d'une manière qui peut souvent être décrit par la relation [30] :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.5)$$

Avec  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire. L'expression la plus utilisée est la suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (3.6)$$

Où  $\chi^{(1)}$  est le tenseur de la susceptibilité linéaire du milieu et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. C'est le terme linéaire responsable des propriétés optiques linéaires du matériau comme l'indice de réfraction, l'absorption, la dispersion et la biréfringence du milieu.

Dans un milieu anisotrope, la susceptibilité linéaire est un tenseur de rang deux qui obéit à la symétrie du cristal. Le champ de déplacement électrique  $\vec{D}$  (ou l'induction électrique) est défini par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.7)$$

En introduisons la définition de  $P$ , nous avons :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (I + \chi^{(1)}) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (3.8)$$

Où  $\varepsilon = I + \chi^{(1)}$  est la permittivité électrique relative ou la constante diélectrique du matériau et  $I$  la matrice d'identité (3x3).

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Quelle que soit la symétrie du cristal,  $\varepsilon_{ij}$  est toujours diagonalisable dans un repère spatial orthogonal, appelé repère cristallographique. Les valeurs propres de ce tenseur sont  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  et  $\varepsilon_z$ . En associant les éléments diagonaux de  $\varepsilon$  aux principaux indices de réfraction, ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_0 n_x^2$ ), ( $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_0 n_y^2$ ) et ( $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_0 n_z^2$ ),

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

L'équation (3-5) est complètement similaire à ce que l'on sait de l'électrostatique diélectriques (champ statique), avec la seule différence que pour un champ dynamique  $\varepsilon$  est maintenant un nombre complexe et dépend de la fréquence. Cette fonction diélectrique est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.11)$$

### 3.5.1 La fonction diélectrique

Lorsque le rayonnement électromagnétique tombe sur le cristal, il interagit avec les électrons du cristal. Nous supposons que le cristal est libre des imperfections. L'hamiltonien total, y compris le potentiel vecteur  $A$  du champ électromagnétique du rayonnement électromagnétique incident, est :

$$H = \frac{1}{2m} (P + eA)^2 + V(r) \quad (3.12)$$

Où  $P$  est la quantité de mouvement est  $V(r)$  est le potentiel périodique de cristal.

L'opérateur de perturbation de premier ordre décrivant l'interaction entre le rayonnement électrons est le terme linéaire dépendant du temps

$$H_0(\vec{r}, t) = \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{P}) \quad (3.13)$$

Pour une onde plane, le vecteur potentiel peut être écrit

$$A = A_0 \hat{e} \exp[i(k \cdot r - \omega)] + cc \quad (3.14)$$

Ou  $cc$  est le conjugué complexe et  $\hat{e}$  est le vecteur unitaire de la polarisation dans la direction du champ électrique. Ici, seul le premier terme est considéré car il donne lieu à une absorption et le second terme (émission) est négligé.

La probabilité de transition pour un électron sortant d'un état de bande de valence occupé  $E(\vec{k}_v)$  vers un état de la bande de conduction  $E(\vec{k}_c)$  est [31] :

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \cdot \vec{p} \psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad (3.15)$$

Tel que  $\psi_c$  et  $\psi_v$  sont des fonctions propres de type Bloch correspondants à  $E_c$  et  $E_v$ .

Avec [31] :

$$\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) = \exp[-e^{-1} E_v(\vec{k}_v)] \exp(i\vec{k}_v \cdot \vec{r}) \cdot u_v(\vec{k}_v, \vec{r}) \quad (3.16)$$

$$\psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) = \exp[-e^{-1} E_c(\vec{k}_c)] \exp(i\vec{k}_c \cdot \vec{r}) \cdot u_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \quad (3.17)$$

Les termes  $u_v$  et  $u_c$  contiennent la périodicité du réseau, à partir des équations (3.14), (3.15), (3.16) et (3.17) et en utilisant

$$\vec{E} = -\frac{\delta \vec{A}}{\delta t} \quad (3.18)$$

On obtient

$$w(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp [i^{-1}(E_c - E_v - \omega)t'] \cdot \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \quad (3.19)$$

Avec l'élément de matrice

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} = \int_V d\vec{r} \exp [-i(\vec{k}_c - \vec{k}_v)\vec{r}] u^* \vec{e} \cdot \vec{\nabla} \exp(i\vec{k}_v \vec{r}) u_v \quad (3.20)$$

Ici l'élément de matrice va disparaître à moins que  $\vec{k}_c - \vec{k}_v = \vec{k}_c + \vec{k}_n$  où  $\vec{k}_n$  est le vecteur réciproque du réseau. Comme  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  est très faible par rapport aux dimensions linéaires de la zone de Brillouin il peut être négligé. On obtient ainsi la règle de la première sélection en disant que seules les transitions verticales sans changement du vecteur d'onde sont autorisées. Elles sont dénommées comme des transitions directes.

En intégrant l'équation (3.19) sur  $t'$  on obtient la probabilité de transition par unité de temps [31].

$$W_{cv} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \omega) \quad (3.21)$$

La fonction  $\delta$  contient la seconde règle de sélection. La probabilité de transition est différente de zéro que si la différence d'énergie entre les états finaux et initiaux est égale à l'énergie des photons. Nous pouvons maintenant obtenir les diverses constantes optiques comme :

La partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int d\vec{k} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2 \delta(E_c - E_v - \omega) \quad (3.22)$$

$$= \frac{4e^2}{\pi^2 m^2 \omega^2} \int_C \frac{|\vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}|^2}{|\vec{v}_k(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \omega}} \quad (3.23)$$

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est estimée à partir de la fonction imaginaire en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [32] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.24)$$

D'autres paramètres optiques tels que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont calculés avec  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les formules suivantes :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (3.25)$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (3.26)$$

### 3.5.2 Les composés $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$ ; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ )

Dans cette partie nous présentons les propriétés optiques linéaires déterminées pour les composés  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ . Sur la base des calculs mBJ de la structure de bande, nous avons utilisé les transitions autorisées, c'est-à-dire les contributions intra-bandes et inter-bandes, pour construire la forme de la partie réelle et imaginaire de  $\varepsilon(\omega)$ . En raison de la symétrie de la structure (groupe  $C_s(m)$ ) trois composantes de tenseur sont nécessaires pour compléter la description des propriétés optiques :  $xx$ ,  $yy$  et  $zz$ .

Les figures (3-11), (3-12), (3-13), (3-14), (3-15), (3-16), (3-17) et (3-18) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de  $\varepsilon(\omega)$  des composés  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  respectivement dans la gamme d'énergie  $[0,13]\text{eV}$ . Selon ces figures, il est clair que le remplacement de S par Se entraîne une diminution de la position de l'énergie de seuil. Indiquant ainsi la présence du fractionnement  $\Gamma_v - \Gamma_c$  qui donne le seuil des transitions directes optiques entre le plus haut de bande de valence vers l'état le plus faible de bande de conduction. Ceci est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamentale. Notre analyse des  $\varepsilon_2(\omega)$  montre que les seuils d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique se produisent aux énergies 2.78, 1.58, 2.68, 2.02, 2.17, 1.27, 3.5 et 2.5 eV pour le  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  respectivement. L'origine de ce seuil est associée aux transitions interbandes et à l'échange des états occupés Q-p vers les états inoccupés Ge-4s et M-p. Ainsi, du fait des interactions orbitales et de la différence d'électronégativité entre les atomes forment les états LUMO et HOMO, l'électron de ses bandes peut redistribuer la densité de charge et modifier considérablement le moment dipolaire. La structure non centro-symétrique des composés présente une anisotropie considérable, qui est plus prononcée entre les parties absorbantes  $\varepsilon_2^{yy}$  et  $\varepsilon_2^{zz}$ . Il est également plus de pics dans  $\varepsilon_2$  pour les composés basés sur le cation divalent Hg par rapport à la forme du spectre pour les autres. Cette différence est due principalement au transfert de charge entre le groupe donneur d'électrons et le groupe accepteur d'électrons, qui diffère entre les cations divalents (en raison de la taille des cations Zn, Cd et Hg).

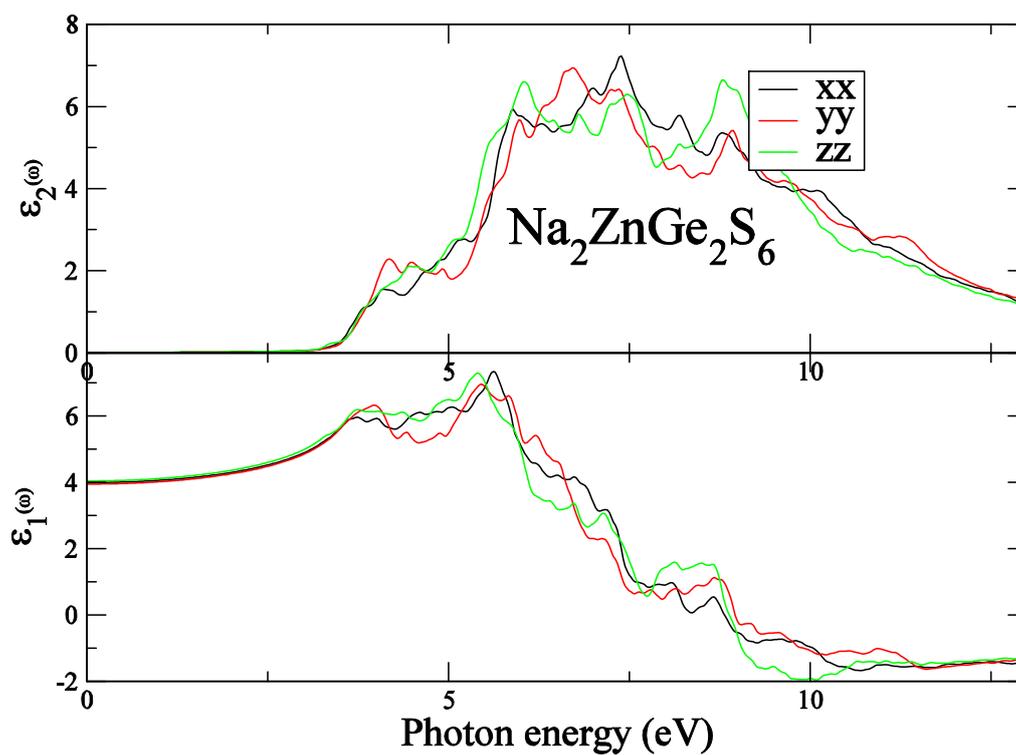


Figure 3-11: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ .

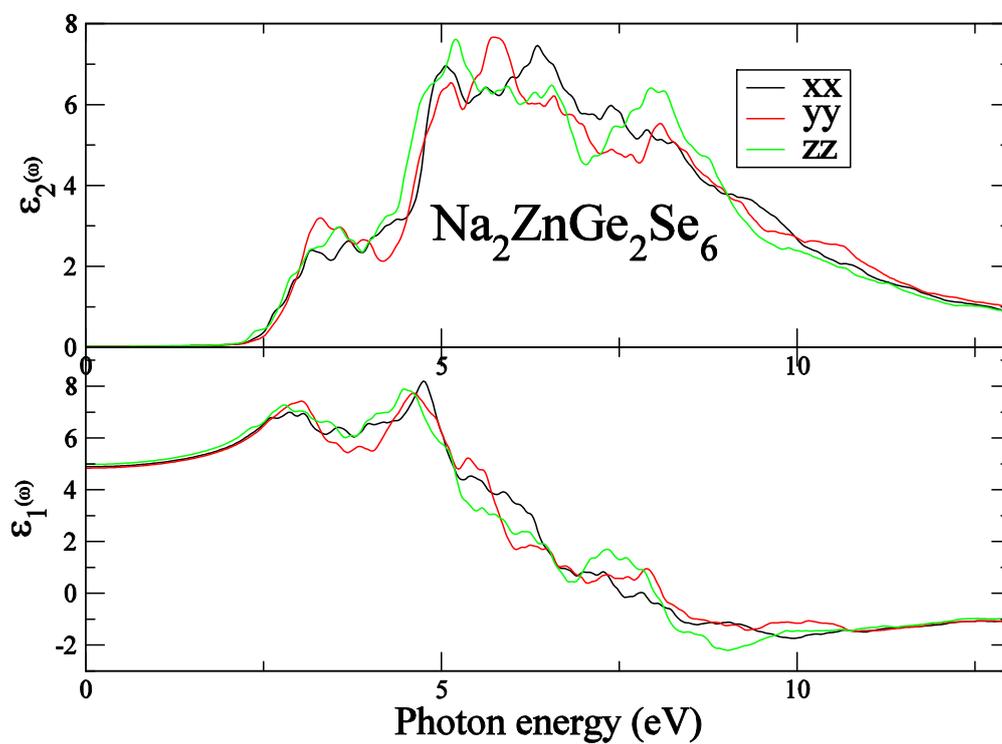


Figure 3-12: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ .

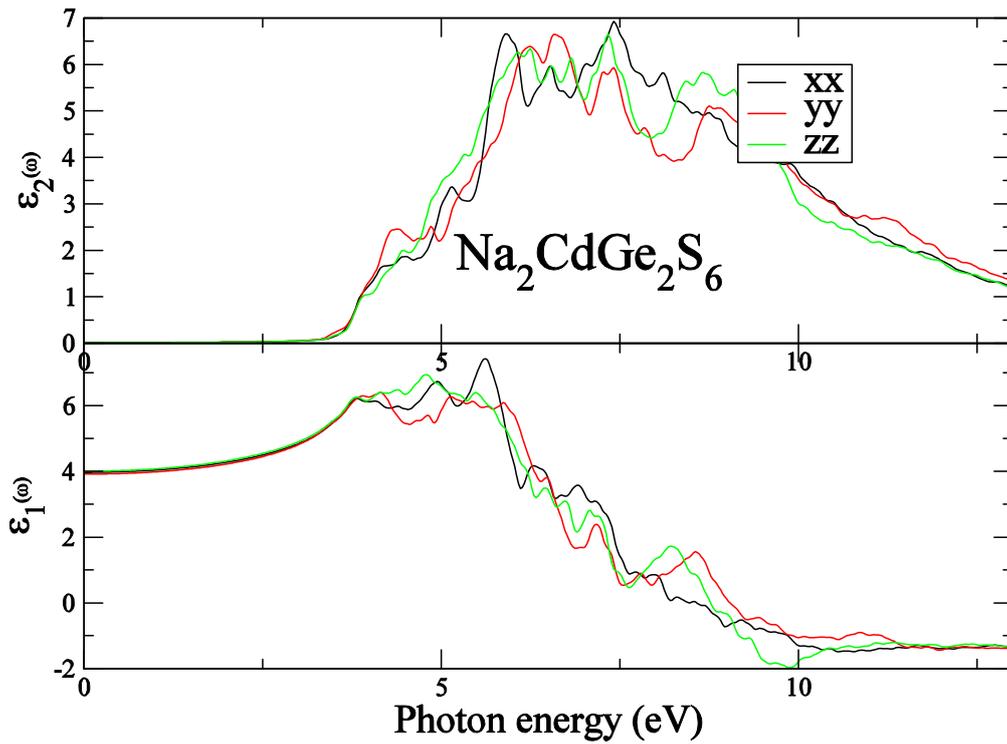


Figure 3-13: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ .

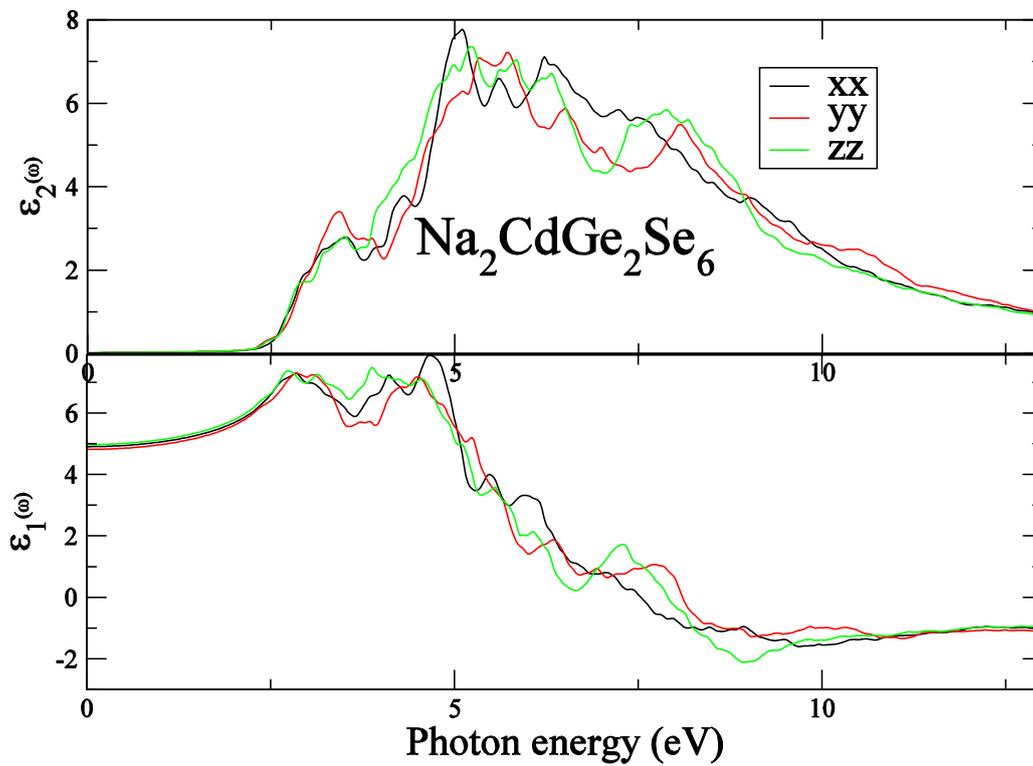


Figure 3-14: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ .

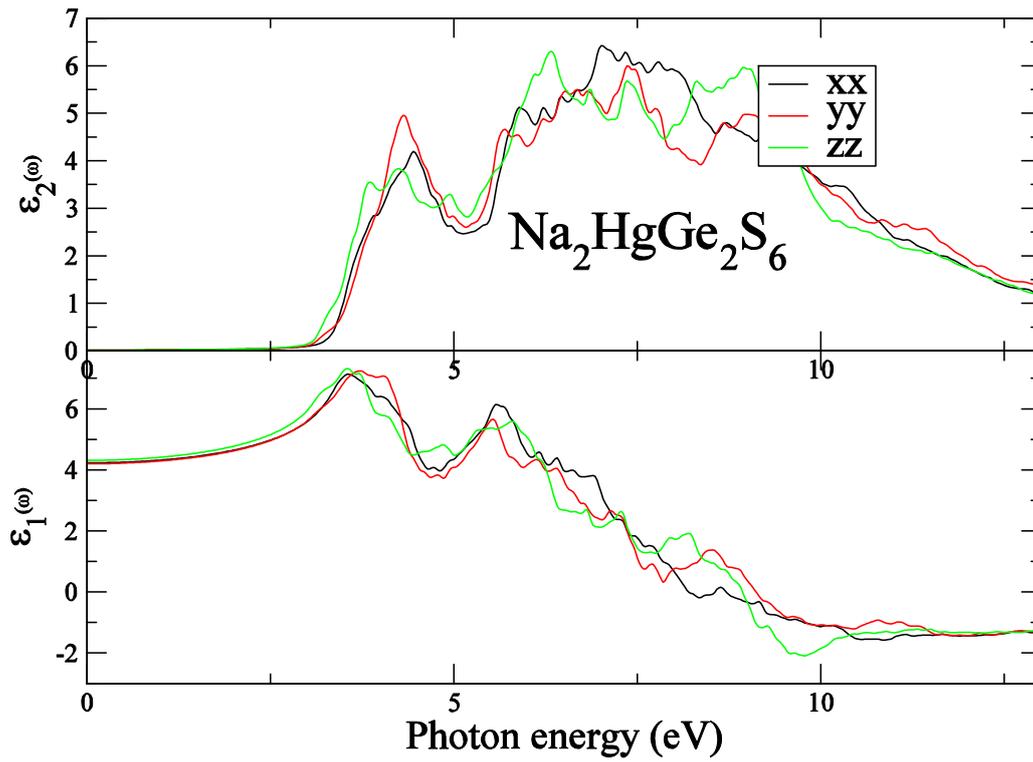


Figure 3-15: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ .

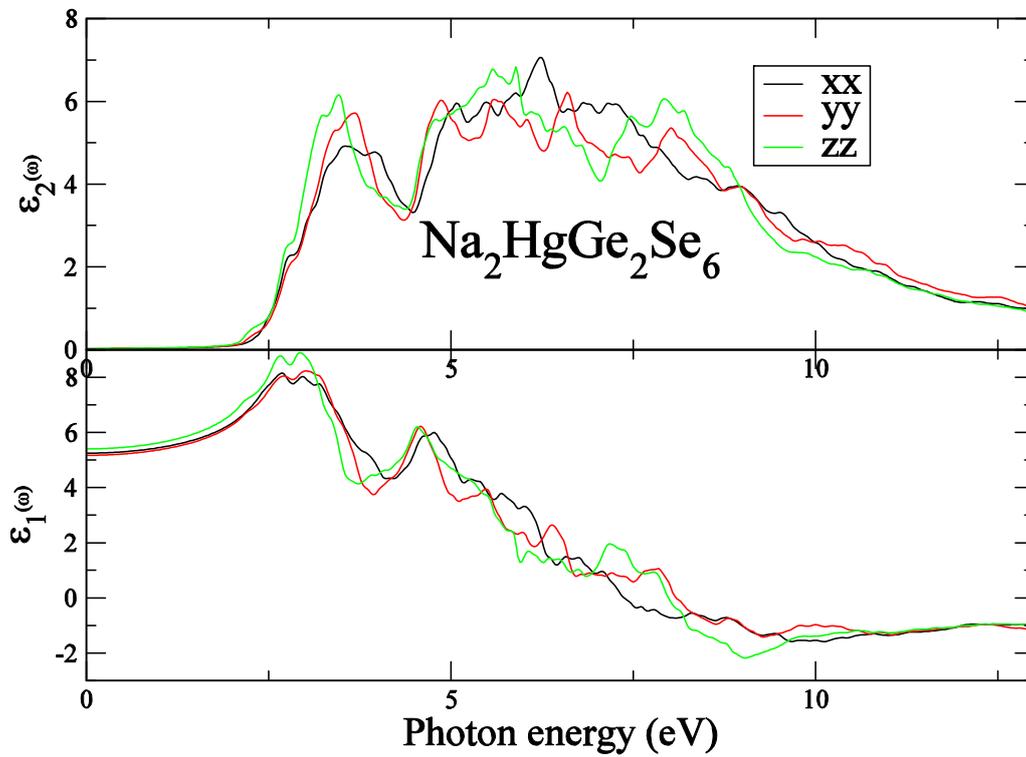


Figure 3-16: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ .

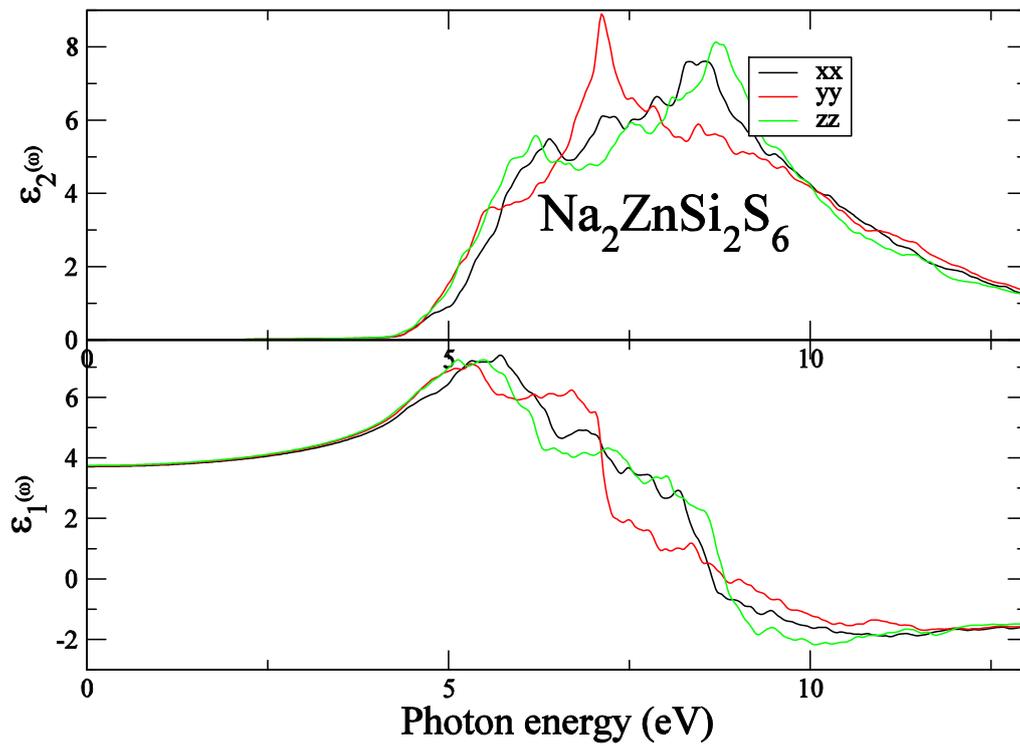


Figure 3-17: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ .

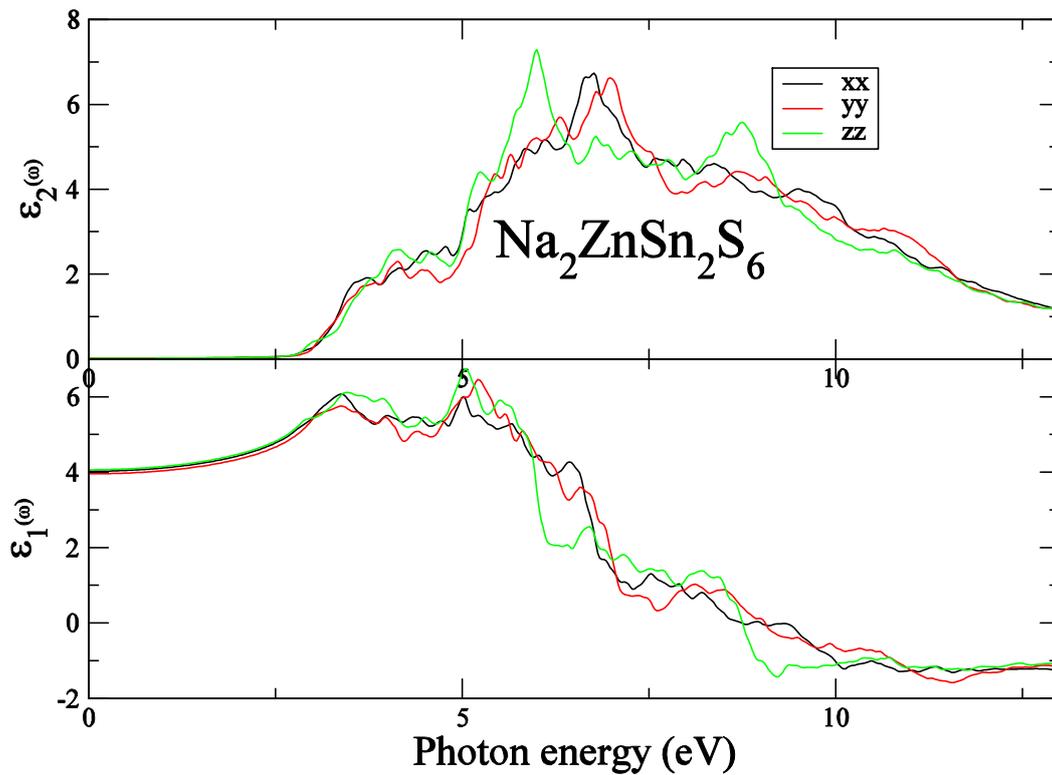


Figure 3-18: Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .

Sur les figure (3-19), (3-20), (3-21), (3-22), (3-23), (3-24), (3-25) et (3-26), nous donnons le calcul des composantes xx, yy et zz de l'indice de réfraction. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les trois composantes.

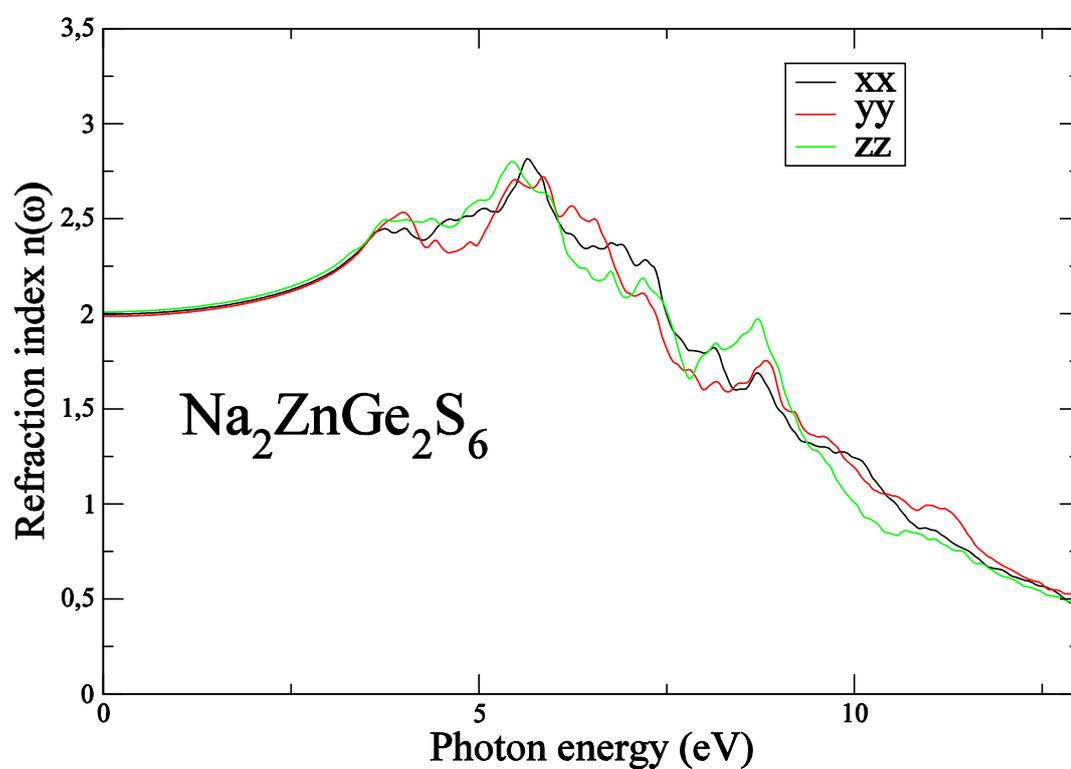


Figure 3-19: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ .

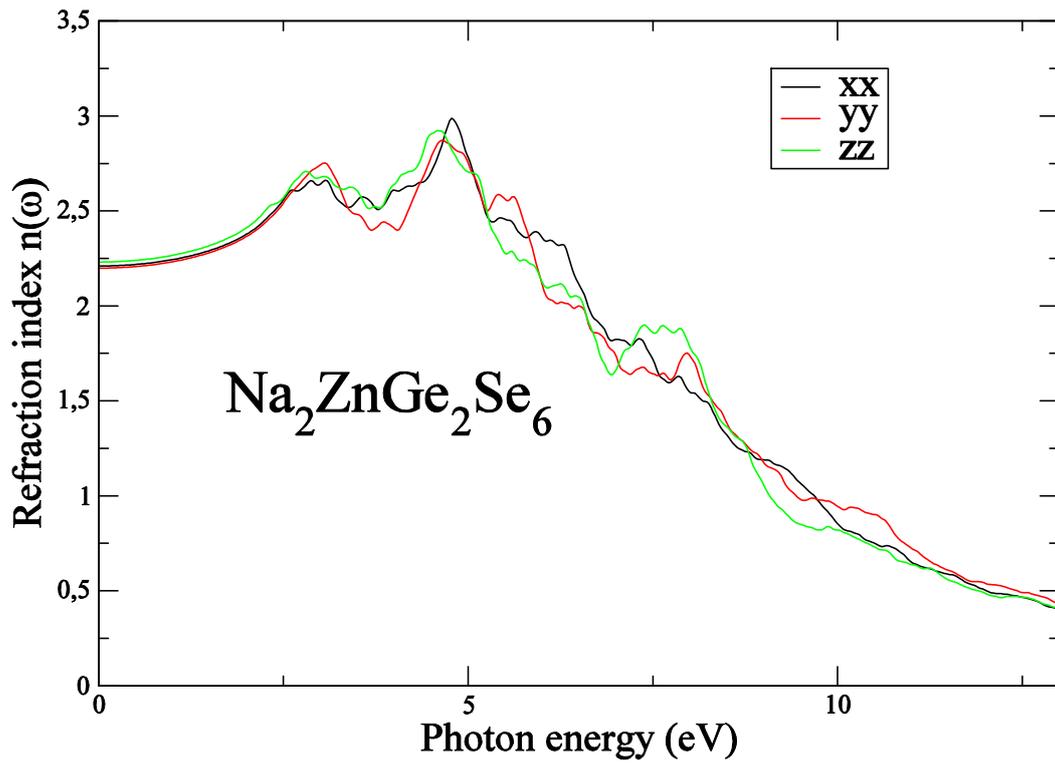


Figure 3-20: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ .

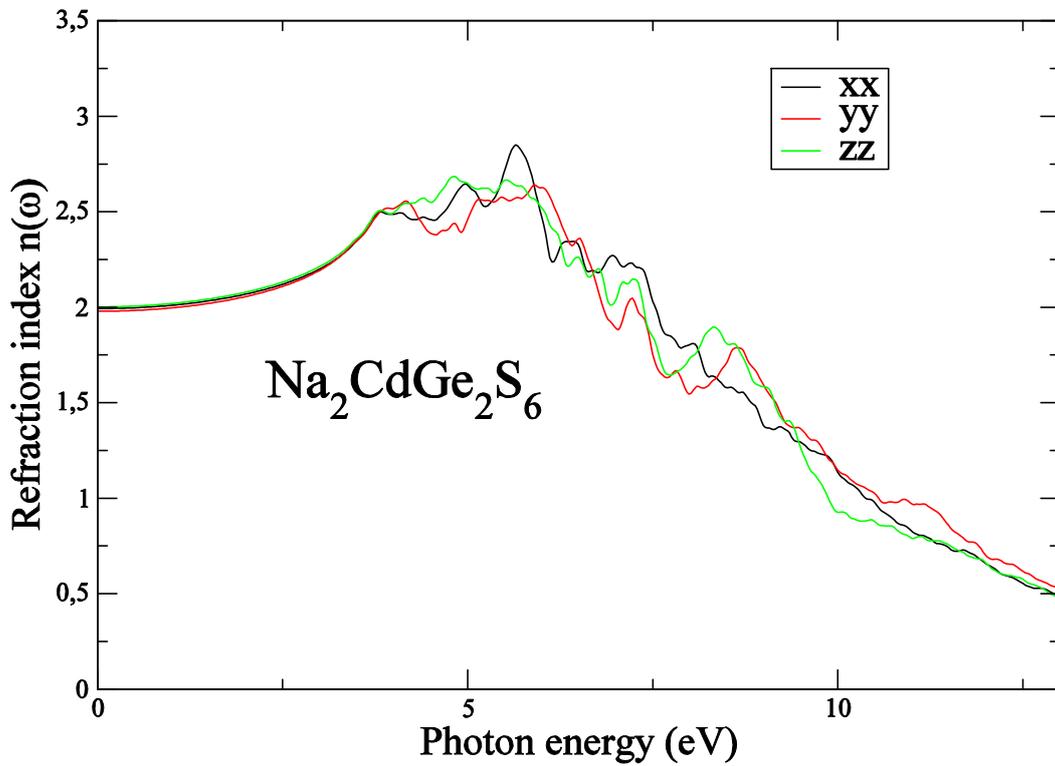


Figure 3-21: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ .

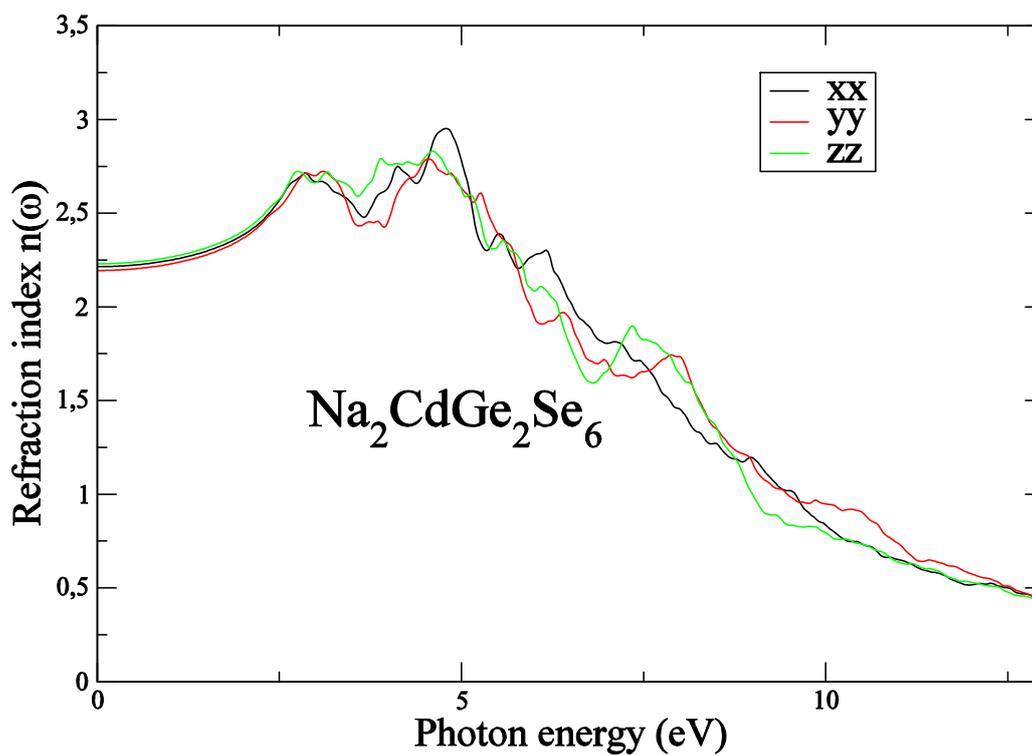


Figure 3-22: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ .

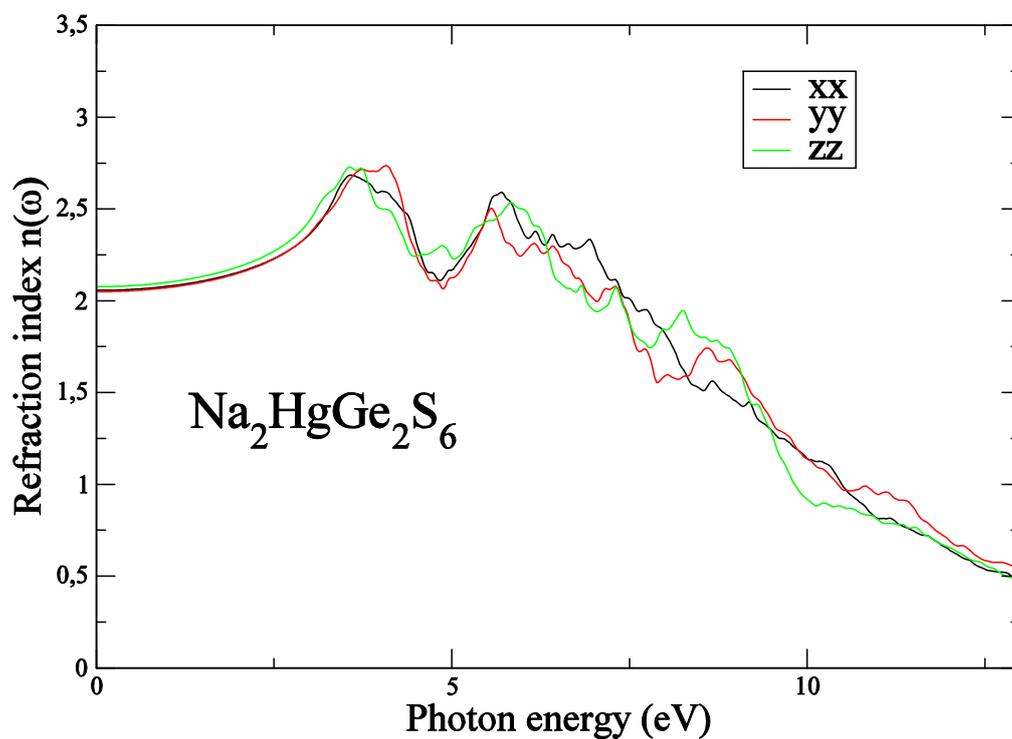


Figure 3-23: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ .

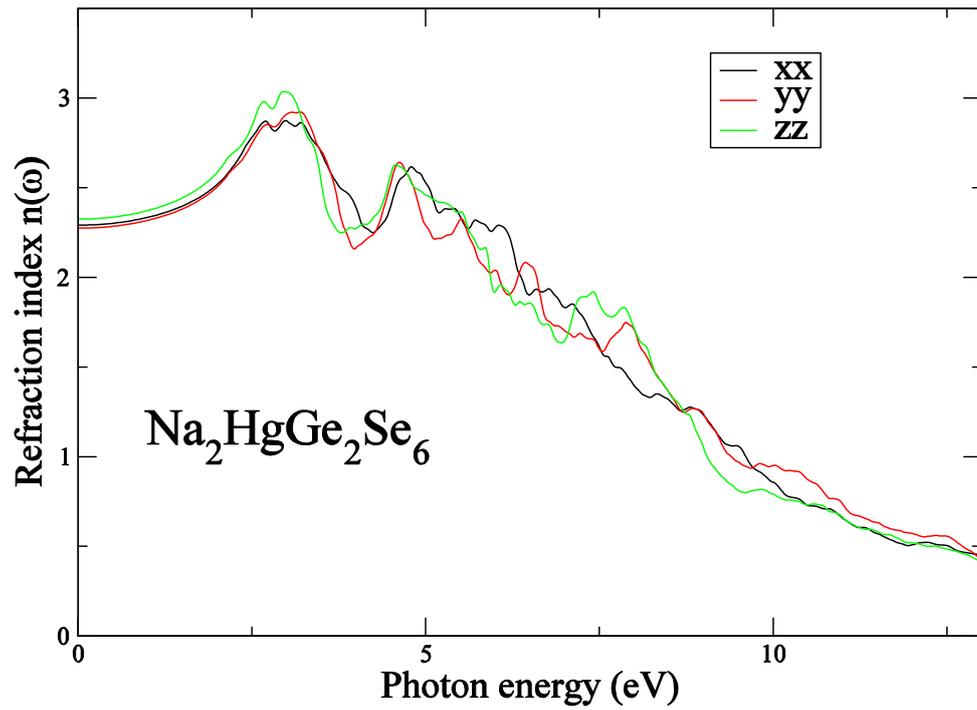


Figure 3-24: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ .

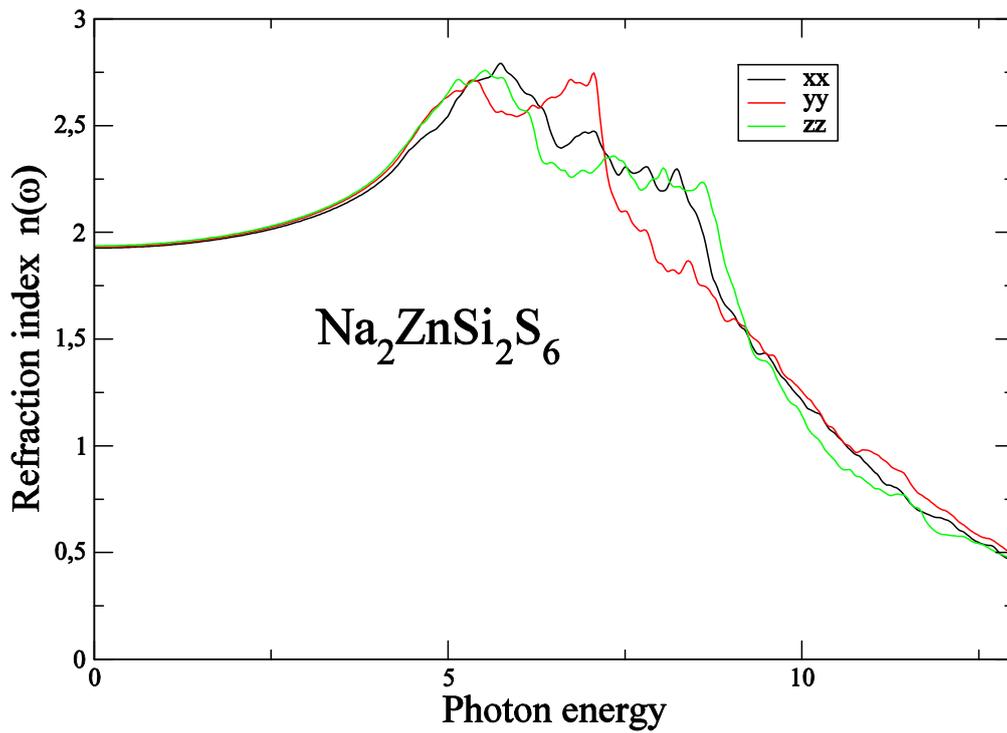


Figure 3-25: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ .

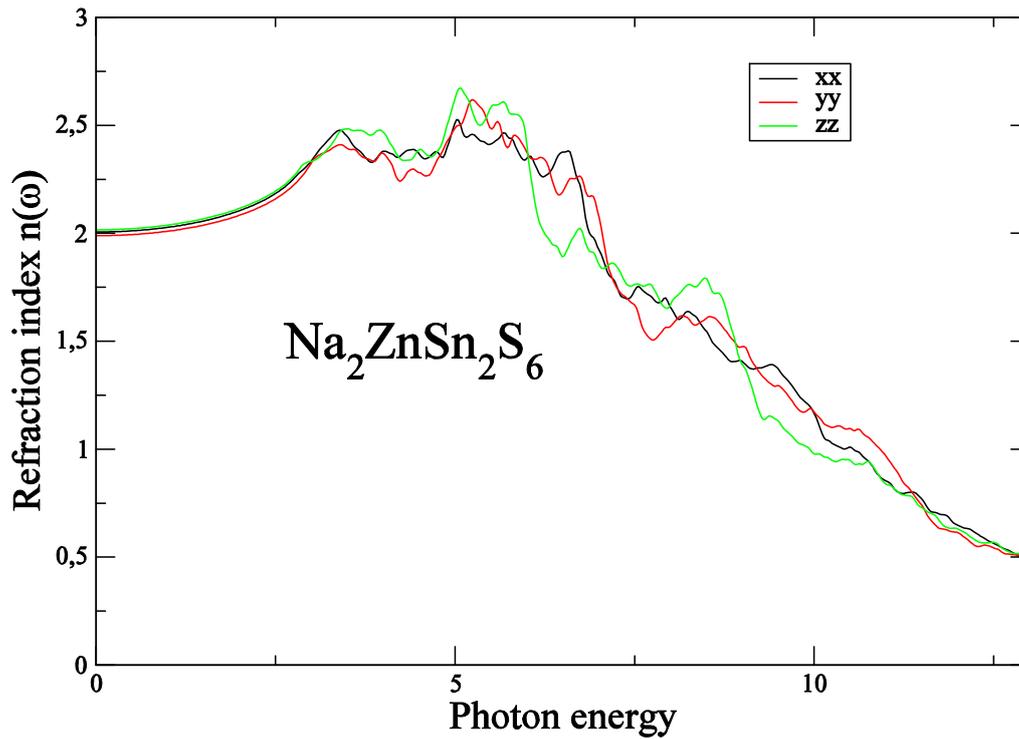


Figure 3-26: Indices de réfraction du  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .

Tableau 3-5: Indices de réfraction  $n_{xx}$ ,  $n_{yy}$ ,  $n_{zz}$  et la biréfringence  $\Delta n$  pour  $\lambda=1064$  nm.

Composé	$n_{xx}$	$n_{yy}$	$n_{zz}$	$\Delta n$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	2.019	2.008	2.033	0.025
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	2.254	2.244	2.277	0.033
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	2.015	2.001	2.024	0.025
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	2.261	2.241	2.277	0.036
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	2.085	2.078	2.108	0.030
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	2.350	2.333	2.388	0.055
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	1.942	1.949	1.953	0.011
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	2.035	2.016	2.044	0.028

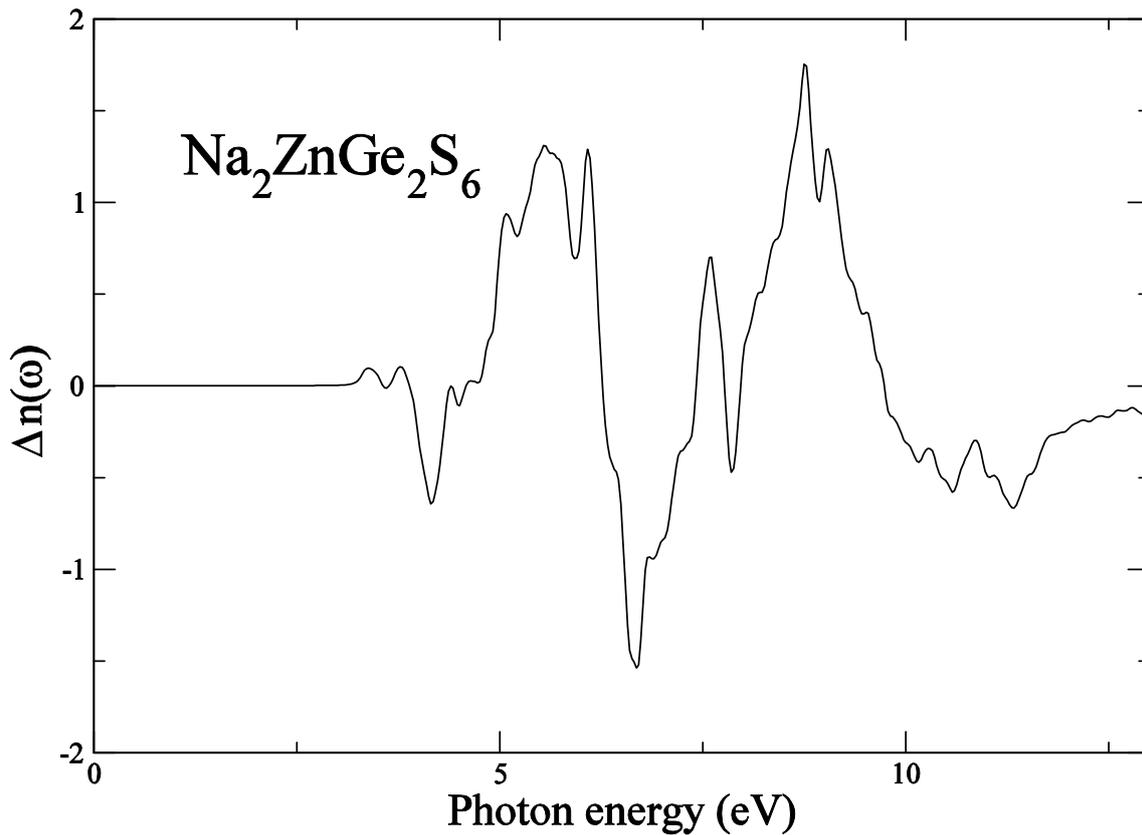


Figure 3-27: Calcul de la biréfringence  $\Delta n(\omega)$  pour le composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ .

### 3.6 La réponse non linéaire au champ électrique

Lorsqu'un faisceau laser monochromatique intense (de l'ordre de  $10^7$  à  $10^{10}$  V/cm) interagit avec la matière, la réponse du milieu à la polarisation induite n'est plus linéaire. A des champs optiques aussi élevés, la relation entre la polarisation  $P$  et le champ électrique  $E$  n'est plus linéaire et l'effet non linéaire commence à se produire. Les forces du champ atomique et inter atomiques sont perturbés, donc les paramètres optiques ont tendance à changes. Ainsi, la polarisation non linéaire est donnée par [33, 34, 35],

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\tilde{\chi}^{(1)} \cdot E + \tilde{\chi}^{(2)} \cdot E^2 + \tilde{\chi}^{(3)} \cdot E^3 + \tilde{\chi}^{(4)} \cdot E^4 + \dots] \quad (3.27)$$

Où  $\tilde{\chi}^{(2)}$  est la susceptibilité optique non linéaire de second ordre,

$\tilde{\chi}^{(3)}$  est la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre,

$\tilde{\chi}^{(4)}$  est la susceptibilité optique non linéaire de quatrième ordre, et ainsi de suite...

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (3.28)$$

En termes non linéaires, le produit de deux ou plusieurs champs oscillants donne oscillation à la combinaison des fréquences et donc, l'équation ci-dessus pourrait être exprimée en termes de fréquence :

$$\vec{P}(-\omega_0) = \left\{ \left( \tilde{\chi}^{(1)}(-\omega_0; \omega_1) \cdot E(\omega_1) + \tilde{\chi}^{(2)}(-\omega_0; \omega_1, \omega_2) \cdot E(\omega_1) \cdot E(\omega_2) + \right. \right. \\ \left. \left. \tilde{\chi}^{(3)}(-\omega_0; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \cdot E(\omega_1) \cdot E(\omega_2) \cdot E(\omega_3) + \dots \right) \right\} \quad (3.29)$$

Le deuxième ordre  $\tilde{\chi}^{(2)}$  donne lieu à la génération du second harmonique (SHG), tandis que la susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\tilde{\chi}^{(3)}$  donne lieu à la génération de troisième harmonique à la diffusion Raman stimulée et instabilité optique. Par conséquent, la polarisation induite est capable de multiplier la fréquence fondamentale au deuxième ordre, troisième ordre et des ordres plus élevés. Nous nous intéressons dans cette thèse à l'étude de la susceptibilité d'ordre deux.

### 3.6.1 La susceptibilité d'ordre deux

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (3.30)$$

La susceptibilité  $\tilde{\chi}^{(2)}$  est un tenseur trois constitué de 27 composantes  $\chi_{ijk}$ . La commutativité des produits  $E_j(\omega) \cdot E_k(\omega) = E_k(\omega) \cdot E_j(\omega)$  permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18 :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} \chi_{122} & \chi_{133} \chi_{123} \chi_{113} \chi_{112} \\ \chi_{211} \chi_{222} & \chi_{233} \chi_{223} \chi_{213} \chi_{212} \\ \chi_{311} \chi_{322} & \chi_{333} \chi_{323} \chi_{313} \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

Kleinman a démontré que le tenseur  $\chi^{(2)}$  est symétrique par rapport aux permutations des trois indices  $ijk$  :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (3.32)$$

Donc on peut écrire l'équation (3.31) sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111}\chi_{122} & \chi_{133}\chi_{123}\chi_{113}\chi_{112} \\ \chi_{112}\chi_{222} & \chi_{233}\chi_{223}\chi_{123}\chi_{122} \\ \chi_{113}\chi_{223} & \chi_{333}\chi_{233}\chi_{133}\chi_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

Nous présentons maintenant une notation qui est souvent utilisée lorsque la condition de symétrie de Kleinman est valide. Nous introduisons le tenseur  $d_{il}$  à la place du tenseur  $\chi_{ijk}$  :

$$\text{Où} \quad d_{il} = \frac{1}{2} \chi_{ijk} \quad (3.34)$$

Tableau 3-6: Relations entre les indices  $jk$  et  $l$ .

$jk$	11	22	33	23=32	13=31	12=21
$l$	1	2	3	4	5	6

Par conséquent la polarisation non linéaire est donnée par la relation suivante :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11}d_{12} & d_{13}d_{14}d_{15}d_{16} \\ d_{16}d_{22} & d_{23}d_{24}d_{14}d_{12} \\ d_{15}d_{24} & d_{33}d_{23}d_{13}d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

### 3.6.2 Descriptions des processus optiques non linéaires

Étudions l'interaction de deux ondes le long de la direction  $Z$  :

$$\vec{E}_1(Z, t) = \vec{E}_1 \cos(\omega_1 t + k_1 Z) \quad (3.36)$$

$$\vec{E}_2(Z, t) = \vec{E}_2 \cos(\omega_2 t + k_2 Z) \quad (3.37)$$

Considérons la polarisation du second ordre :

$$\vec{P} = \tilde{\chi}^{(2)} \begin{bmatrix} \vec{E}_1^2 \cos^2(\omega_1 t + k_1 Z) + \vec{E}_2^2 \cos^2(\omega_2 t + k_2 Z) + \\ 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \cos^2(\omega_1 t + k_1 Z) \cos^2(\omega_2 t + k_2 Z) \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

On peut constater que la polarisation est constituée d'un certain nombre de composantes de différentes fréquences, à savoir :

$$\vec{P}_1 \omega_1 = \tilde{\chi}^{(2)} \vec{E}_1^2 \cos[2(\omega_1 t + k_1 Z)] \quad (3.39)$$

$$\vec{p}_2\omega_2 = \tilde{\chi}^{(2)}\vec{E}_2^2 \cos[2(\omega_2 t + k_2 Z)] \quad (3.40)$$

Représente la polarisation à la fréquence double  $(2\omega_1, 2\omega_2)$  c'est la génération du second harmonique (GSH).

$$\vec{P}_1\omega_1 + \vec{P}_2\omega_2 = \tilde{\chi}^{(2)}\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t + (k_1 + k_2)Z] \quad (3.41)$$

Représente la polarisation à la fréquence somme  $(\omega_1 + \omega_2)$  c'est la génération de la fréquence somme (SFG).

$$\vec{P}_1\omega_1 - \vec{P}_2\omega_2 = \tilde{\chi}^{(2)}\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t + (k_1 - k_2)Z] \quad (3.42)$$

Représente la polarisation à la fréquence différence  $(\omega_1 - \omega_2)$  c'est la génération de la fréquence différence (DFG).

$$\vec{P} = \left(\frac{\tilde{\chi}^{(2)}}{2}\right) (\vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2) \quad (3.43)$$

C'est un terme stable à une fréquence nulle.

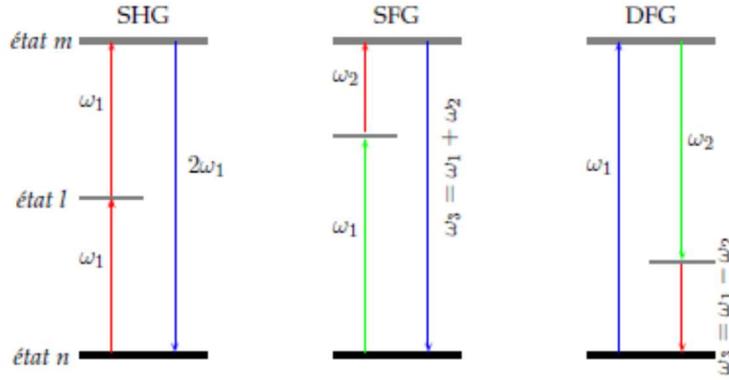


Figure 3-28: Schématisation de la polarisation à fréquence SHG, SFG et DFG.

### 3.6.3 La réponse non linéaire des composés $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ ( $\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$ ; $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$ ), $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , et $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$

L'interprétation physique des résultats non linéaires est très difficile car, en plus des transitions valence – valence et conduction – conduction, les transitions inter bandes et intra bandes peuvent participer aux réponses non linéaires. En plus les fréquences  $2\omega$  et  $\omega$  apparaissent dans les parties imaginaires et réelles de  $\chi^2$  de sorte que les susceptibilités du second ordre ( $\chi^2$ ) sont très sensibles aux modifications mineures de la dispersion des bandes. Cependant, il existe une bonne correspondance entre les structures non linéaires et celles des spectres linéaires avec la fonction de  $\omega$  et de  $2\omega$  [36]. Le groupe d'espace Cc autorise 10 composantes de tenseur indépendantes. Cependant, nos composés appartiennent à la classe  $C_s$ , de sorte que, sous la restriction de symétrie de Kleinman [37], il ne reste que six composantes de tenseur de SHG, à savoir  $\chi_{111}^{(2)}$ ,  $\chi_{122}^{(2)}$ ,  $\chi_{133}^{(2)}$ ,  $\chi_{113}^{(2)}$ ,  $\chi_{223}^{(2)}$  et  $\chi_{333}^{(2)}$ . Des comparaisons qualitatives avec les résultats disponibles pour les composantes  $\chi^2$  à  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  sont présentées dans le tableau (7-3). Nous utilisons la notation donnée par  $d_{il} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}$  [1].

La similitude entre nos résultats et ceux donnés par la référence [18] nous a permis de confirmer le bon accord entre leurs valeurs (basées sur le GGA) et nos calculs (mBJ-FPLAPW) (certaines divergences n'étaient pas attribuables aux approches utilisées). L'analyse des spectres SHG sur la figure (3.29 (a)) montre que  $\chi_{333}^{(2)}$  est la composante la plus dominante de la

susceptibilité du second ordre. L'encart de la figure (3.29 (b)) montre également que le fait de changer l'anion de S en Se améliore fortement la réponse du SHG. Cependant, le remplacement du cation Ge par Si ou Sn influence également la magnitude des spectres, confirmant ainsi les résultats indiqués ci-dessus. La figure (3.30) montre l'analyse des contributions bande à bande à  $\omega$  et  $2\omega$  en termes de  $\chi_{333}^{(2)}$  pour le composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ . Comme prévu, les emplacements des structures dans les deux parties de  $\chi_{333}^{(2)}$  sont en accord avec ceux de  $\epsilon_2$  [36]. Le seuil pour les parties  $2\omega$  à deux photons se produit à la moitié de l'énergie du seuil pour la partie  $\omega$  à un photon. La figure présente un comportement très dispersif avec une contribution notable des termes inter / intra de  $2\omega$  inférieurs à l'énergie fondamentale la bande interdite ( $E_g$ ). La résonance  $\omega$  commence à contribuer pour des valeurs d'énergie supérieures à  $E_g$ . La figure (3.30) montre également les motifs symétriques opposés déterminés pour les résonances  $\omega$  et  $2\omega$  aux énergies supérieures, ce qui entraîne une diminution de la réponse non linéaire à haute énergie[38].

*Tableau 3-7: Les coefficients SHG calculés à  $\lambda = 1064$  nm pour les composés étudiés. Tous Les coefficients  $d_{il}$  sont indiqués en unités (pm/V).*

	$d_{11}$	$d_{12}$	$d_{13}$	$d_{15}$	$d_{24}$	$d_{33}$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	-4.39, -4.3 <sup>a</sup>	5.32, 4.63 <sup>a</sup>	-4.90, -5.3 <sup>a</sup>	-4.42, -4.3 <sup>a</sup>	4.21, 4.63 <sup>a</sup>	-3.11, -5.3 <sup>a</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	-7.89	5.43	-12.19	-6.73	5.19	-4.09
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	-5.21	6.54	-5.78	-4.96	4.95	-4.57
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	-6.47	5.84	-11.23	-7.13	6.21	-4.60
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	-6.02	6.94	-5.98	-5.16	5.19	-4.87
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	-7.97	7.43	-11.53	-7.57	6.88	-4.98
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	-4.23	1.44	-4.64	-3.98	3.88	-3.5
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	-5.32	5.38	-12.85	-4.96	4.48	-4.77

<sup>a</sup> Cité de la référence [18]

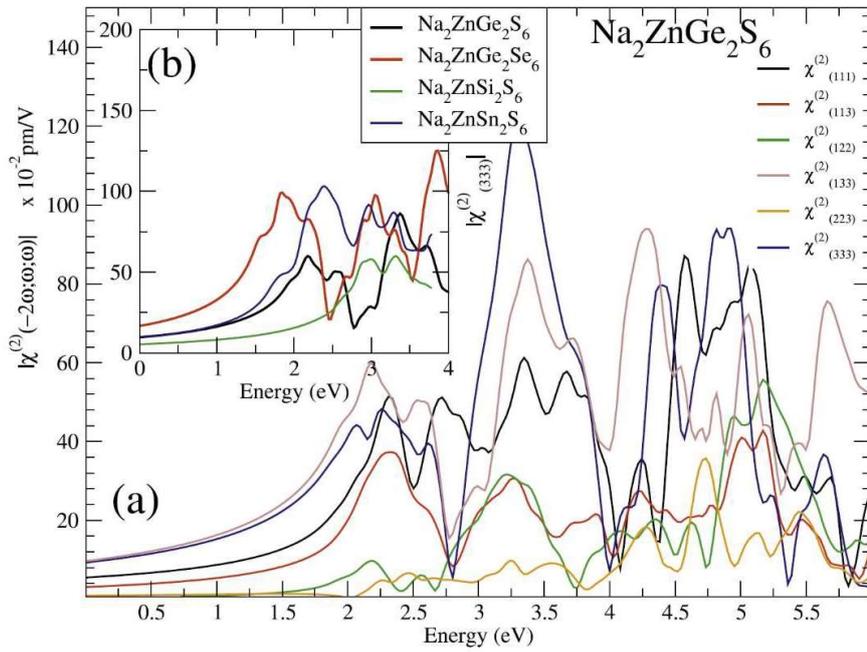


Figure 3-29: (a) Valeurs absolues de la susceptibilité du second ordre ( $\chi^{(2)}$ ) pour le composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ . (b) Valeurs absolues de  $\chi^{(2)}_{333}$  pour les composés  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ .

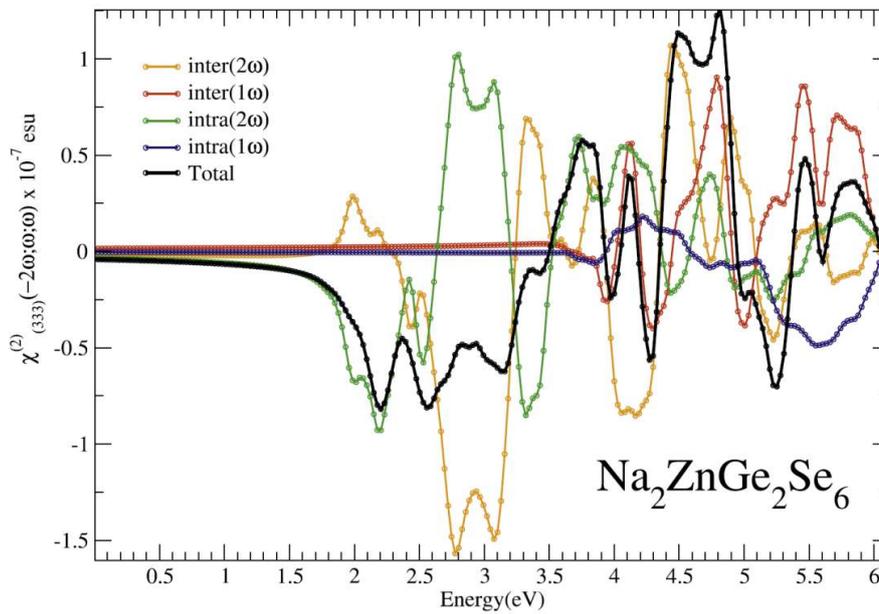


Figure 3-30: Parties totales et imaginaires calculées du spectre  $\chi^{(2)}_{333}$  ainsi que les contributions intra-bande  $2\omega/\omega$  et inter-bande  $2\omega/\omega$  pour le composé  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ . Toutes les valeurs ( $\text{Im}$ )  $\chi^2$  sont multipliées par  $10^{-7}$  en unités ESU.

# Bibliographie

- [1] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, Linear and second-order optical response of III-V monolayer superlattices, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165332.
- [2] <http://elk.sourceforge.net/>.
- [3] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [4] M.A.L. Marques, M.J.T. Oliveira, T. Burnus, Libxc: a library of exchange and correlation functionals for density functional theory, *Comput. Phys. Commun.* 183 (2012) 2272–2281.
- [5] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [6] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [7] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmentedwave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [8] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [9] C. Aversa, J.E. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: results with a length-gauge analysis, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14636.
- [10] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L.K. Anderson, H. Preuss, H.G. von Schnering, Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 32 (1992) 187.
- [11] R.J. Gillespie, R.S. Nyholm, Inorganic stereochemistry, *Quart. Rev.* 11 (1957) 339.
- [12] D. Kozłowski, J. Pilmé, New insights in quantum chemical topology studies using numerical grid-based analyses, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 3207.
- [13] R.F.W. Bader, P.M. Beddall, P.E. Cade, Partitioning and characterization of molecular charge distributions, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (13) (1971) 3095–3107.

- [14] K.E. Laidig, R.F.W. Bader, Properties of atoms in molecules: atomic polarizabilities, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 7213.
- [15] P.L.A. Popelier, *Atoms in Molecules: an Introduction*, Prentice-Hall, Harlow, U. K, 2000.
- [16] J. Pilmé, J.-P. Piquemal, Advancing beyond charge analysis using the electronic localization function: Chemically intuitive distribution of electrostatic moments, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 1440.
- [17] B. de Courcy, L.G. Pedersen, O. Parisel, N. Gresh, B. Silvi, J. Pilmé, J.-P. Piquemal, Understanding selectivity of hard and soft metal cations within biological systems using the subvalence concept. I. Application to blood coagulation: direct cationprotein electronic effects vs. indirect interactions through water networks, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (4) (2010) 1048–1063.
- [18] G. Li, K. Wu, Q. Liu, Z. Yang, S. Pan, Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: a new infrared nonlinear optical material with good balance between large second-harmonic generation response and high laser damage threshold, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 7422–7428.
- [19] G. Li, Q. Liu, K. Wu, Z.-H. Yang, S.-l. Pan, Na<sub>2</sub>CdGe<sub>2</sub>Q<sub>6</sub> (Q = S, Se): two metal mixed chalcogenides with phase-matching abilities and large second-harmonic generation responses, *Dalton Trans.* 46 (2017) 2778–2784.
- [20] F. Fedorov, *Theory of Elastic Waves in Crystals*, Plenum, New York, 1968, p. 33.
- [21] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment vol. 1*, Springer, Berlin, 1982.
- [22] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054115.
- [23] G. Li, K. Wu, Q. Liu, Y. ZhiHua, S.-L. Pan, Na<sub>2</sub>ZnSn<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: a mixed-metal thioannate with large second-harmonic generation response activated by penta-tetrahedral [ZnSn<sub>4</sub>S<sub>14</sub>] 10-clusters, *Sci. China Technol. Sci.* 60 (2017) 1465.
- [24] M. Zhou, C. Li, X. Li, J. Yao, Y. Wu, K<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>ZnSe<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>ZnSe<sub>6</sub>, and Na<sub>2</sub>In<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub>: a new series of quaternary selenides with intriguing structural diversity and nonlinear optical properties, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7627–7633.
- [25] J.I. Jang, A.S. Haynes, F.O. Saouma, C.O. Otieno, M.G. Kanatzidis, Broadband studies of the strongmid-infrared nonlinear optical responses of KPSe<sub>6</sub>, *Opt. Mater.* 3 (2013) 1302.

- [26] J. Pilmé, E. Renault, A. Tahra, G. Montavon, N. Galland, Introducing the ELF topological analysis in the field of quasi relativistic quantum calculations, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 2985.
- [27] X. Krodikis, S. Noury, B. Silvi, Characterization of elementary chemical processes by catastrophe theory, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 7277.
- [28] J.A. Brant, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, J.-H. Zhang, J.A. Aitken, Li<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub>, a diamond-like semiconductor with strong second-order optical nonlinearity in the infrared and exceptional laser damage threshold, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3045–3048.
- [29] J.W. Lekse, B.M. Leverett, C.H. Lake, J.A. Aitken, Synthesis, physicochemical characterization and crystallographic twinning of Li<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3217–3222.
- [30] P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge Univ. Press, New York, 1990.
- [31] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India 2005.
- [32] H. Z Tributsch, *Naturforsch A* 32A, (1977) 972.
- [33] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *J. Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
- [34] R. L. Sutherland, *Hand book of Nonlinear Optics*, second edition, Marcel Dekker Inc, 2003.
- [35] B. B. Laud, *Lasers and Nonlinear Optics*, Second Edition, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1991.
- [36] I. Merad-Boudia, A.H. Reshak, T. Ouahrani, Z. Bentalha, Density functional theory calculation of the optical properties and topological analysis of the electron density of MBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Zn) compounds, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 083505.
- [37] D.A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1979.
- [38] R. Mahiaoui, T. Ouahrani, A. Chikhaoui, A. Morales-García, A.H. Reshak, *J. Phys. Chem. Solids* 119 (2018) 220–227 <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.003>

# Conclusion Générale

Dans cette étude, nous avons étudié les effets du remplacement des anions Chalcogène et les cations métalliques M/M' sur les propriétés de la liaison, électroniques et optiques des composés chalcogénure non centrosymétrique,  $\text{Na}_2\text{MM}'_2\text{Q}_6$ .

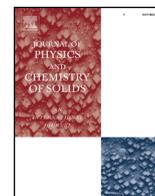
Nous avons utilisé des techniques théoriques comprenant des calculs du premiers principes dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle DFT et une analyse basée sur la topologie des densités électroniques. AIM et ELF ont fourni des descriptions adéquates et sans ambiguïté de la nature des propriétés de la liaison dans les composés.

De plus, nous avons montré que le cadre de la décomposition orbitale et le point de vue microscopique des quantités de la liaison sont des outils très utiles pour analyser et expliquer les changements de l'orbitale et des valeurs de la bande interdite après remplacement des cations et des anions.

En fait, les résultats suggèrent que les propriétés électroniques des composés étudiés sont plus fortement affectées par le remplacement des anions S et Se que par le cations divalents Zn, Cd et Hg. Cependant, notons que le remplacement du cation XIV en utilisant un autre avec la même électronégativité pourrait avoir un effet non négligeable sur les propriétés électroniques des matériaux.

De plus, notre analyse des domaines de localisation des électrons a fourni un aperçu des changements de comportement de la liaison après le remplacement (substitution). Nous avons trouvé que l'électronégativité était plus prononcée quand la liaison était plus ionique. Les effets coopératifs des unités tétraédriques  $\text{MQ}_4$  et  $\text{M}'\text{Q}_4$  sont cruciaux pour la polarisabilité dipolaire dans les structures prédites et sont probablement dus à des faibles interactions entre polyèdres.

De plus, nous avons étudié les propriétés optiques linéaires et non linéaires NLO des composés. D'après nos résultats, la position anionique spécifique du chalcogénure peut augmenter l'anisotropie entre les composants de la fonction diélectrique, induisant ainsi une forte réponse SHG. Ainsi, nous considérons que nos résultats peuvent motiver d'autres investigations expérimentales pour prédire des nouveaux matériaux avec d'excellentes propriétés NLO.



# Electronic, bonding, linear, and nonlinear optical properties of $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ), $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ two metal-mixed chalcogenide compounds: Insights from an *ab initio* study

R. Mahiaoui<sup>c</sup>, T. Ouahrani<sup>b,c,\*</sup>, A. Chikhaoui<sup>a</sup>, A. Morales-García<sup>d</sup>, A.H. Reshak<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Département de physique, Université de Tlemcen 13000, Tlemcen Algeria

<sup>b</sup> École Préparatoire en Sciences et Techniques, BP 165 R.P., 13000 Tlemcen Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen 13000, Tlemcen Algeria

<sup>d</sup> Departament de Ciència de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, c/ Martí Franqués 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>e</sup> New Technologies - Research Centre, University of West Bohemia, Univerzitni 8, 306 14 Pilsen, Czech Republic

## ARTICLE INFO

### Keywords:

*ab initio* calculation

Band structure

Bonding analysis

Second harmonic generation

## ABSTRACT

In this study, in order to understand the origins of the bonding, electronic, and optical properties of  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds, we conducted first principles calculations within the density functional theory framework. We analyzed the sensitivity of replacing cations and anions with different electronegativity, which were rationalized in terms of the electronic structure and the contributions of different orbitals. Our calculations yielded lattice parameters, band gap, dipole moments, and second harmonic components that generally agreed well with the available experimental data. In addition, the electron localization function and atom-in-molecule topological formalisms were used to obtain further insights into the bonding properties. The calculations demonstrated the good concordance between the nature of the analyzed electronic domains and the response to second harmonic generation for the compounds studied. Moreover, the optical properties of these materials were found to be highly sensitive to the combined effects of the  $[\text{Si}/\text{Ge}/\text{SnQ}_4]$  and  $[\text{MQ}_4]$  units.

## 1. Introduction

Progress in nonlinear optical (NLO) research has led to the development of many important technological applications, which can be implemented when suitable materials are available. Since the discovery of excellent materials with few disadvantages, such as  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , and  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  [1–4], an abounding new compounds [1–4], many new compounds have been synthesized with attractive NLO properties, including large NLO responses and large band gaps (possibly high laser damage thresholds). Recently, experimental studies of quaternary sulfide materials based on X-ray analysis [5–7] have identified novel compounds with a large second-harmonic generation (SHG) response, such as two metal mixed chalcogenide  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  [6]. According to Li et al., the interesting properties that make this material useful are due to the cooperative arrangement of microscopic NLO building units, such as second-order Jahn–Teller distorted polyhedral units, and the attractive and repulsive interactions among anions/cations [8–10]. In addition, due to its wide band gap, this compound can

achieve a balance between two important properties comprising a large SHG response and high laser damage threshold. These previous studies are important for the development of the NLO field, but the electronic and optical properties of this type of compound have not been investigated, and the bonding calculations have not been reported.

The possible applications of the topological measure of electron density have expanded considerably due to advances in computer resources. Recently, this analysis has been closely linked with the rigorous systematization of the elusive concept of a chemical bond and evaluations of the distributed moments in molecules and crystalline systems [11]. As an important measured/predicted descriptor, dipolar polarization is essential for understanding the origins of permanent and induced dipole moments as well as dielectric polarization in materials. Therefore, in this study, we investigated the effects of the polyhedral units in  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  on the SHG properties, where we considered a set of crystalline compounds with stoichiometry  $\text{Na}_2\text{MM}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M} = \text{divalent cations and M}' = \text{group 14 cations}$ ), i.e.,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$ . These

\* Corresponding author. École Préparatoire en Sciences et Techniques, BP 165 R.P., 13000 Tlemcen Algeria.  
E-mail address: [tarik.ouahrani@gmail.com](mailto:tarik.ouahrani@gmail.com) (T. Ouahrani).

compounds were selected in order to understand the roles of the constituent cations and anions in the  $[\text{GeQ}_4]$  and  $[\text{MQ}_4]$  units, with (Q) as the anion. We calculated the linear and NLO properties based on the methods of Aspnes [12], Sipe and Gharamani [13], and Aversa and Sipe [14]. In addition, we performed accurate analyses of the structural, dynamical, and electronic properties of these compounds.

In the following, we present the basic computational methods used in this study, the calculated electronic structures, and the bonding properties based on topological analysis of the electron density and optical response. In the final section, we give a summary of the results and the main conclusions.

## 2. Computational modeling

The main aim of this study was to investigate the optical responses and their relationships with bonding properties. Thus, we determined the momentum matrix elements and band structures, as well as investigating the permitted inter-band and intra-band transitions that obey the selection rules [15]. Thus, we employed the accurate full all-electron potential linearized augmented planewave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) as implemented in the ELK code [16]. We used the modified Becke–Johnson exchange potential (mBJ) [17] for the exchange correlation potential. The mBJ exchange potential was accessed via an interface to the LIBXC library [18]. A satisfactory degree of convergence was achieved by considering a number of FP-LAPW basis functions up to  $R_{MT} \times K_{max}$  equal to 8 (where  $R_{MT}$  is the minimum radius of the muffin tin spheres and  $K_{max}$  is the magnitude of the largest  $k$  vector in the plane wave expansion). To preserve the same degree of convergence for the  $a$ ,  $b$ , and  $c$  lattice parameters, we kept the values of the sphere radii and  $K_{max}$  constant over all the lattice spacing range considered. However, the Fourier expanded charge density was truncated at  $G_{max} = 12(\text{Ry})^{1/2}$ .

As a general guideline for local measures (electron localization function (ELF) [19], atoms-in-molecule (AIM) theory [20], and dipolar polarization), we used the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [21]. We utilized the projector augmented wave all-electron description of the electron–ion core interaction [21]. Total energy minimization was achieved by calculating the Hellmann–Feynman forces and the stress tensor. The optimized lattice parameters and the relaxation of the atomic positions calculated using the ELK code were reoptimized with the conjugate gradient method within VASP. Atomic relaxation was stopped when the forces acting on the atoms were less than  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Brillouin zone integrals were approximated using the Monkhorst and Pack scheme [22], and the energies were converged with respect to the  $k$ -point density with a space of  $0.03\text{\AA}^{-1}$ . In addition, a plane-wave cutoff energy of  $900 \text{ eV}$  was required to ensure convergence. In addition to the linear response, we investigated the nonlinear response of the second order susceptibilities as well as their inter- and intra-band contributions [14], which we studied with the independent particle picture [15] implemented in ELK code.

Analyzing the bonding interactions based only on the charge density

distribution may lead to the incorrect identification of the nature of chemical bonding. Thus, in order to analyze the ionic/covalent contributions to chemical bonding, we performed Bader [20] analysis based on the AIM theory. In this approach, each atom in a crystal is surrounded by an effective surface that runs through a minima region of the charge density, and the total charge of an atom (the so-called Bader charge,  $Q(\Omega)$ ) is determined by integrating this region. Moreover, in order to measure the paired electrons, we employed the ELF designed by Becke and Edgecombe [19] according to the intuitive analysis method proposed by Savin et al. [23] in the DFT framework, where the ELF can be understood as a local measure of the excess local kinetic energy from electrons due to the Pauli principle. The ELF topology provides a partition into localized electronic domains known as basins. These basins are then used for rationalizing the bonding schemes in molecules and solids. The synaptic order of a valence ELF basin is the number of core basins with which they share a common boundary (zero-flux surface). Each valence basin is then represented with a chemical meaning according to the Lewis theory: a monosynaptic basin labeled  $V(A)$  in the lone-pair region of A atom or a disynaptic basin labeled  $V(A, B)$  for two-center A-B bonds. Overall, the spatial locations of basins closely match with the valence shell electron pair repulsion (VSEPR) domains [24]. The topological procedures used for AIM and ELF analyses were taken from the VASP package, and they were analyzed using the TOPCHEM code [25]. The magnitude of the dipolar electrostatic moment (noted  $|\mu|$ ) [26–28] was calculated based on the ELF basins [11] as follows:

$$\mu_x(\Omega) = \int_{\Omega} (x - X_c)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 \quad (1)$$

$$\mu_y(\Omega) = \int_{\Omega} (y - Y_c)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 \quad (2)$$

$$\mu_z(\Omega) = \int_{\Omega} (z - Z_c)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 \quad (3)$$

where  $x_c$ ,  $y_c$ ,  $z_c$  are the Cartesian coordinates of the nuclear centers.  $|\mu|$  was then calculated as the square root of the sum of the squared components. Due to the invariance of  $|\mu|$  with respect to the orientation of the system's axis, it was then feasible to compare the polarization lone pairs in different chemical environments [29].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Ground state properties

According to experimental evidence [6], the structure of the selected compounds ( $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$ ) (Fig. 1(a)) could be described as particular three-dimensional tunnel cages. The first comprises infinite  $\infty[\text{GeQ}_3]_n$  chains and isolated  $[\text{ZnQ}_4]$  tetrahedra. The second is built from edge-shared Na (1) $\text{Q}_5$  polyhedra and Na (2) $\text{Q}_6$  octahedra (Na (1) and Na (2) correspond to the two different Wyckoff positions of the sodium atom), whereas the germanium cations are aligned as fourfold

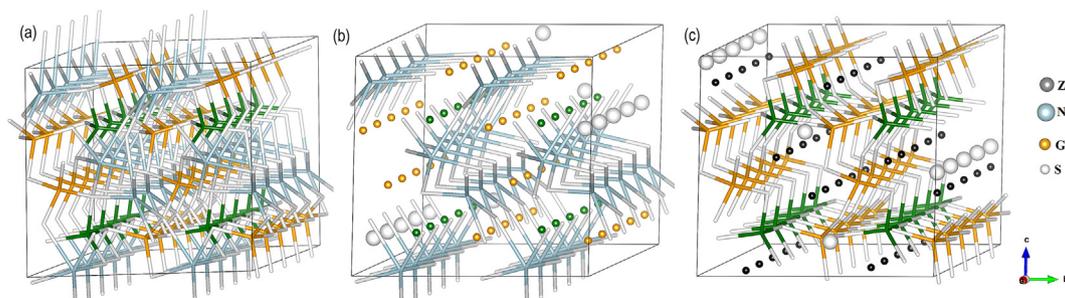


Fig. 1. The  $4 \times 1 \times 1$  structure of the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  compound. It is possible to distinguish: (a) the three-dimensional tunnel structure formed by  $\infty[\text{GeQ}_3]_n$  chains, (b) two types of Na polyhedra, and (c) distorted  $[\text{GeS}_4]$  tetrahedra connected with  $[\text{ZnS}_4]$  tetrahedra by sharing the corner of S atoms.

**Table 1**Calculated lattice parameters  $a$ ,  $b$ , and  $c$  (in Angstroms),  $\beta$  angle, and elastic constants ( $C_{ij}$  in GPa) for the compounds investigated in the monoclinic **Cc** phase.

	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{33}$	$C_{35}$	$C_{44}$	$C_{46}$	$C_{55}$	$C_{66}$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	7.41	12.59	11.80	102.69	28.24	24.12	16.07	5.07	42.56	17.32	8.19	40.89	2.93	12.90	1.85	-0.52	11.01
	7.28 <sup>a</sup>	12.35 <sup>a</sup>	11.45 <sup>a</sup>	100.63 <sup>a</sup>													
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	7.74	13.22	12.40	102.46	21.28	19.42	12.96	3.84	34.43	13.91	5.29	32.18	2.68	9.75	1.5	0.33	8.46
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	7.42	12.78	11.76	98.74	28.47	23.42	17.34	2.62	42.54	22.04	2.7	40.35	-0.1	10.53	2.45	5.14	9.47
	7.31 <sup>b</sup>	12.67 <sup>b</sup>	11.53 <sup>b</sup>	98.87 <sup>b</sup>													
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	7.75	13.44	12.35	98.86	20.93	17.52	12.93	2.9	31.64	16.04	3.09	31.51	0.78	8.21	1.84	3.07	7.82
	7.59 <sup>b</sup>	13.18 <sup>b</sup>	12.07 <sup>b</sup>														
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	7.42	12.85	11.78	98.98	26.84	22.89	17.14	2.34	40.00	21.17	2.82	36.09	-0.1	9.13	2.22	3.72	8.67
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	7.74	13.55	12.43	100.15	19.19	17.32	12.62	2.69	29.24	15.00	3.76	27.98	1.22	6.96	1.7	1.39	6.68
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	7.38	12.29	11.48	102.33	25.64	22.35	11.56	2.22	23.54	14.11	2.86	24.33	-0.1	6.12	1.12	-0.13	6.13
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	7.44	13.21	12.48	105.56	33.22	30.12	17.11	5.50	43.86	17.95	8.64	42.11	3.74	13.24	2.22	-0.47	11.56

<sup>a</sup> Quoted from Ref. [6].<sup>b</sup> Quoted from Ref. [7].

polyhedra within the anions (Q) (Fig. 1(c)). The Zn cations are also connected with four Q anions, which act as the linkers among the wave-like infinite  $\infty[\text{GeQ}_3]_n$  chains, and they comprise a three-dimensional tunnel structure. The Na cations point in the tunnels and they have two different coordination environments, which include a highly distorted Na (1)Q<sub>5</sub> unit. It should also be noted that the Na (1)Q<sub>4</sub> and Na (2)Q<sub>6</sub> units in the same tunnel are connected with each other in an alternate manner by sharing corners to form [Na (1)-cation-Na (2)]<sub>n</sub> spiral chains along the  $a$ -axis (Fig. 1(b)). These alternations in different tunnels interlink with each other via anions to make another three-dimensional tunnel framework. This environment means that these structures belong to polar non-centrosymmetric space group **Cc** (No. 9) in symmetry class (m). The interplay between [ZnQ<sub>4</sub>] and [GeQ<sub>4</sub>] tetrahedra in this non-centrosymmetric arrangement increases the NLO properties of the system. Full geometrical optimization was needed because of this rather complicated architecture, and thus we conducted extensive numerical optimization and relaxation in order to ensure the stability of the zero pressure equilibrium structures. The predicted values are presented in Table 1. The juxtaposition with the available structural properties of Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>CdGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, and Na<sub>2</sub>CdGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> indicates that our theoretical calculations are close to the previously reported experimental results [6,7].

In order to understand the mechanical stability of these compounds, we computed the elastic constants from the linear response of density functional perturbation theory (DFPT) calculations. The elastic constants of a material describe its response to an applied stress or the stress required to maintain a given deformation. Both the stress and strain have three tensile constants and three shear constants from a  $6 \times 6$  symmetric matrix, with 27 different components, where 21 are independent. However, any symmetry present in the structure may reduce the number of these components. The well-known Born stability [30] criteria for a monoclinic system are as follows [31,32].

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

$$(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{32}) > 0,$$

$$(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0,$$

$$(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0,$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0,$$

$$\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) +$$

$$C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})]$$

$$- [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2)] +$$

$$C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) + C_{55}(C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 -$$

$$C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}) > 0\} \quad (4)$$

All the conditions required for mechanical stability given in Equation (4) were simultaneously satisfied, which clearly indicates that the predicted structures are mechanically stable phases. According to the conditions given above, both selenium and sulfur based compounds match the equilibrium stability for the monoclinic **Cc** structure. However, should be noted that other structures [5,33] could exist with other symmetrical groups. In fact, Na<sub>2</sub>CdGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> were previously synthesized in a tetragonal (**I4/mcm**) system [5] and Na<sub>2</sub>ZnSn<sub>2</sub>S<sub>6</sub> in an **Fdd2** system [7]. This is due to the different connection types for the building blocks (more flexible corner-sharing type in **Cc** but tight edge-sharing type in **I4/mcm**, or with a different arrangement in **Fdd2**). However, this issue is outside the scope of the present study.

### 3.2. Band structure and orbital contributions

To obtain a quantitative understanding of the electronic properties of the tilted structures, we calculated their band structures based on the mBJ potential. All of the structures had a direct band-gap ( $E_g$ ) at the ( $\Gamma - \Gamma$ ) point and their values are shown in Table 2. The calculated

**Table 2**Band gap energy ( $E_g$ ) calculated at the mBJ level where the values are compared with the variable values given in a previous study [6].

	$E_g$ (eV)
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	3.21, 3.25 <sup>a</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	2.22
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	3.31, 2.6 <sup>b</sup>
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	2.25, 1.94 <sup>b</sup>
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	3.04
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	2.08
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	4.31

<sup>a</sup> Quoted from Ref. [6].<sup>b</sup> CASTEP-VASP from Ref. [7].

band-gap value for the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  compound was in good agreement with the experimental value. However, the values for  $\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$  appeared to be higher than the theoretical values obtained with the traditional GGA exchange correlation approach. The relatively wide band gap determined for the materials based on the sulfur anion is a prerequisite for infrared NLO applications [34]. In addition, to understand the orbital contribution of each band, we generated the band structure plots with the orbital-projected components, where the colored circles, triangles, and squares represent the group- $s$  and  $p$ , and  $d$  states, respectively, and the symbol size is proportional to the orbital weight in Fig. 2(a). Furthermore, we also plotted the orbital isosurface for the highest and lowest occupied molecular orbitals (HOMO and LUMO, respectively) (Fig. 2(b–g)). We found that all of the tilted compounds had the Cc structure for the same ground and band-orbital reorganization along the high-symmetry path curve. Thus, in the orbital analysis, we represented the plot of  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  as a prototype (Fig. 2).

Fig. 2(a) shows clearly that the conduction band originates from the Ge- $p$  orbitals. However, the HOMO is derived primarily from the non-bonding Ge- $4s$  orbitals and the LUMO is primarily derived from the S- $3p$  orbitals. Thus, the HOMO-LUMO energy gap can be used as a measure of the energy of the charge transfer from the sulfur orbitals to the germanium orbitals. These orbitals are mostly involved in the allowable transitions because they build up the polarizability pattern. Our analysis of the orbital contribution of each band for all the compounds showed that the valence band can be divided into three sub-bands, i.e., the lowermost, middle, and uppermost bands. The lowermost band is mostly due to the hybridization of the Ge- $s$ , Ge- $p$ , and S- $s$  states (not shown in Fig. 2(a)). The middle band is predominately due to the M- $d$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$  and  $\text{Hg}$ ) and Ge- $s$  states. The uppermost valence band at the Fermi level is predominantly due to Ge- $p$ , with a considerable contribution from Q- $p$  ( $Q = \text{S}$  and  $\text{Se}$ ) states. The main result is the difference in the band gap value when the sequence anion moves from S to Se (Table 2 and Fig. 3(a–c)). This difference is due to the Ge- $d$  orbital interacting strongly with the Q- $p$  orbitals and to the differences in hybridization related directly to the atomic chalcogenide radius (the tables from the Supplementary materials in (6) show clearly that S has a valence of  $3p$  and Se  $4p$  orbital). The integration of the orbital population illustrates this difference (see the tables in the Supplementary materials in (6)). The interaction with the orbital mainly involves Ge- $4p$ - $4d$  with  $3p_{zx}$ ,  $4p_{zx}$ , and  $5p_{xy}$  for the S and Se anions. This strong hybridization between the orbitals decreases the band gap value. Interestingly, among all the changes in the band gap value, the replacement of the divalent cation M from Zn with Hg produces only a very slight difference in the value of  $E_g$ . In the analysis, we also used our new predictions as inputs. We replaced the Ge cation using metals with

equal electronegativity, i.e., Sn and Si, while keeping the anion S fixed (Fig. 3(e–f)). In contrast to replacing the divalent atom, the cation from column XIV affects the strongly orbital contribution in both the conduction and middle valence sub-bands. Hence, the changes in the electronic properties are attributable to the hybridization between the M- $d$  and M'- $s$  states, which shift this sub-band over the Fermi level, thereby favoring the interaction between the HOMO and LUMO orbitals.

### 3.3. Bonding analysis

It is well known that in DFT calculations, analyzing the electron density in real space approaches is essential for determining the ground-state properties of a compound. This analysis is required because the valence electrons are involved in the band gap as well as the optical quantities, such as the dipole moments and related derivatives [35]. Thus, to determine the relationships between the band gap, linear and NLO properties, and the inherent organization of electrons in the tilted compounds, we used state-of-the-art quantum interpretative techniques combined with ELF/AIM computations, thereby capturing all the ranges of the chemical quantities in the structures of the compounds. The electron localized domains induced by the ELF measure were determined for the sulfur-based compounds with the M' cation as Si, Ge, and Sn. The ELF bonding isosurfaces of these compounds are shown in Fig. 4. These plots indicate that the domain of electronic localization is formed from three types of disjoint basins, which are distributed polyhedrically around the Q anion. The two disynaptic basins following the bond axis form the Zn-Q and Na-Q bonds, and another with a smaller shape is present in the middle of the Ge-Q bond. Ge-Q has a polarized covalent character, whereas the other basins are polarized and also deformed. Furthermore, due to the non-spherical behavior of the Q anionic basin, the ELF topology shows that some structural changes occur, which confirms the mainly ionic character of both the Zn-Q and Na-Q bonds [36].

The isosurfaces of  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  are depicted in Fig. 4, where the M'-S bond (basin) is highlighted. Clearly, the compound based on the Sn cation has a different orientation for its polyhedra. Thus, in order to achieve an accurate description of the bonding characters of the  $\text{MQ}_4$ ,  $\text{NaQ}_5$ , and  $\text{MQ}_4$  polyhedra, we integrated the population over all the ELF basins. As expected, we found that the polarization in the Na valence basin is weak and most of its electrons are transferred to the anion one, which makes the disynaptic valence basin  $V(\text{Na},\text{Q})$  larger with an important population (the average values for the three cases of Q,  $\bar{N} \sim 5.74$  electrons) (Fig. 4). The figure shows that the topological domain of Q atom is strongly polarized along the Q-M' axis and it broadly encloses the ELF domains

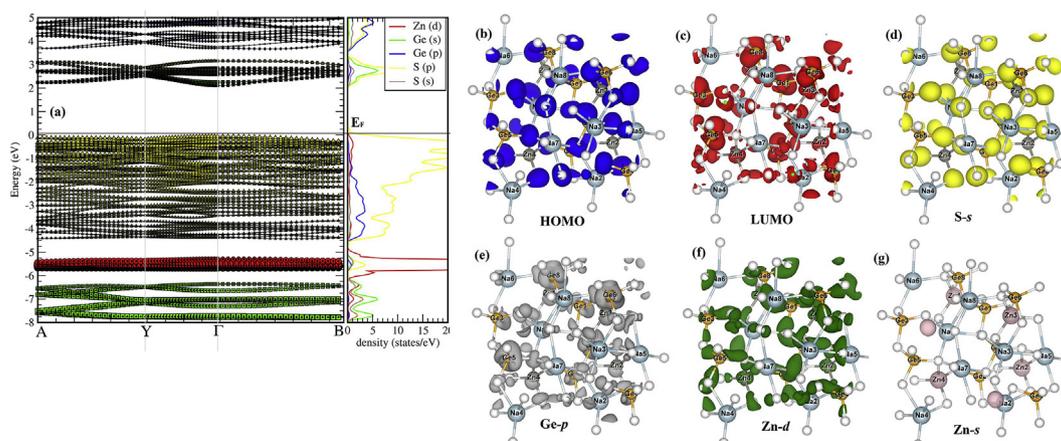


Fig. 2. Plot (a) shows the band structure of the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  in the Generalized Gradient Approximation (GGA) exchange correlation level, where the bands are colored to distinguish the orbital contribution of each atom. Plots (b–g) represent the isosurfaces of the constituent orbitals in (a).

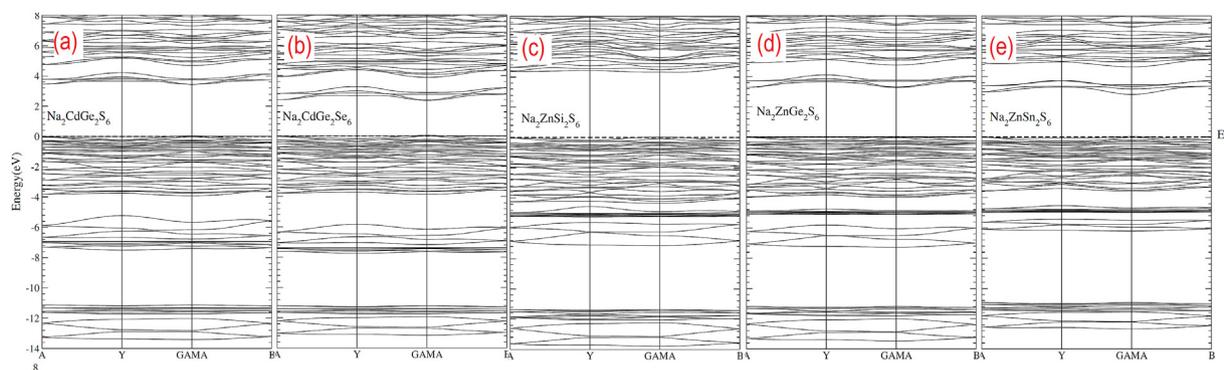


Fig. 3. Band structure plots at the mBJ level for: (a)  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ , (b)  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ , (c)  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , (d)  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Te}_6$ , and (e)  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds.

around the Q anion, but without overlapping with the nearby atoms (M and Na). Thus, the M–Q domain has 2.24 electrons whereas the M′–Q domain has 2 electrons, which typically corresponds to a single covalent bond. The bond polarity indexes of the three disynaptic basins V (S–M′) are  $P_{\text{Si-S}} = 0.88$ ,  $P_{\text{Ge-S}} = 0.89$ , and  $P_{\text{Sn-S}} = 0.96$ , which reflect the increases in the polarization between the atoms forming the polarized covalent S–M′ bonds. Due to the differences in electronegativity between the atoms forming the bonds and the nature of the chemical environment, it is essential to integrate the dipole moment. Thus, in order to compare our results with those obtained in a previous study [6], we calculated the magnitude of the dipolar electrostatic moment ( $\mu$ ) for each core and valence basin. Table 3 shows that our values agree well with those obtained by Li et al. [6]. However, according to Table 3, we can conclude that the dipole ( $\mu$ ) is affected more by replacing an anion with another anion than by replacing a cation M′ with another cation. This behavior was also established by comparing the value of  $\mu$  for  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  [6] and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  [7] in previous studies with different synthesized structures. Metals such as Ge, Si, and Sn, tend to form distorted MQ<sub>4</sub> tetrahedra [37–39], and they help to construct a polar structure. However, it should be noted that both the tendency of an element to gain or lose electrons (the outer-core states) and of the neighbors to influence an element are important for the construction of the dipolar polarization moment. In fact, the M′ cation can be replaced by another with the same electronegativity but the nature of the bond is changed, probably because of the nature of the interactions between the polyhedra. Therefore,  $\mu$  is more pronounced when the cation is bonded to a more electronegative anion. However, all of the results based on the dipole moments and ELF topology demonstrate that the large NLO response is mainly attributable to the cooperative effects of the [M′Q<sub>4</sub>] and [MQ<sub>4</sub>] units.

Table 3

Local dipole moment ( $\mu$  in Debye) calculations for:  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds.

	$\mu(\text{Na}(1)\text{S}_6)$	$\mu(\text{Na}(2)\text{S}_6)$	$\mu(\text{Ge}(1)\text{S}_4)$	$\mu(\text{Ge}(1)\text{S}_4)$	$\mu(\text{Zn}(1)\text{S}_4)$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	25.661 <sup>a</sup> , 23.33 <sup>b</sup>	13.856 <sup>a</sup> , 28.28 <sup>b</sup>	65.324 <sup>a</sup> , 67.68 <sup>b</sup>	75.470 <sup>a</sup> , 76.36 <sup>b</sup>	54.224 <sup>a</sup> , 51.60 <sup>b</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	34.291 <sup>a</sup>	22.206 <sup>a</sup>	77.587 <sup>a</sup>	81.127 <sup>a</sup>	63.703 <sup>a</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	$\mu(\text{Na}(1)\text{S}_6)$ 17.991 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Na}(2)\text{S}_6)$ 12.591 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Si}(1)\text{S}_4)$ 15.705 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Si}(1)\text{S}_4)$ 24.839 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Zn}(1)\text{S}_4)$ 11.308 <sup>a</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	$\mu(\text{Na}(1)\text{S}_6)$ 29.310 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Na}(2)\text{S}_6)$ 14.536 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Sn}(1)\text{S}_4)$ 38.165 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Sn}(1)\text{S}_4)$ 66.582 <sup>a</sup>	$\mu(\text{Zn}(1)\text{S}_4)$ 9.786 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Calculated.

<sup>b</sup> Quoted from Ref. [6].

### 3.4. Optical properties

Next, we present the linear optical properties determined for the tilted compounds. Based on the mBJ calculations of the band structures, we employed the permitted transitions, i.e., the intra- and inter-band contributions, to construct the shape of the imaginary part of the dielectric susceptibility (Fig. 5). Due to the symmetry of the structure (point group C<sub>s</sub>(m)), three tensor components are needed to complete the description of the optical properties: xx, yy, and zz. According to Fig. 5, it is clear that replacing the anion S and then Se leads to a decrease in the position of the threshold energy, thereby indicating the presence of  $\Gamma_1$ – $\Gamma_c$  splitting and this accounts for the direct optical transitions between the highest valence band and the lowest CB. This is recognized as the fundamental absorption edge. The origin of this edge is associated with the inter-band transitions and the interchange from occupied Q–p states to the unoccupied Ge–4s and Zn–p states. Hence, due to the orbital interactions and the difference in electronegativity between the atoms forming the LUMO and HOMO states, the electron from these bands can redistribute the charge density and change the

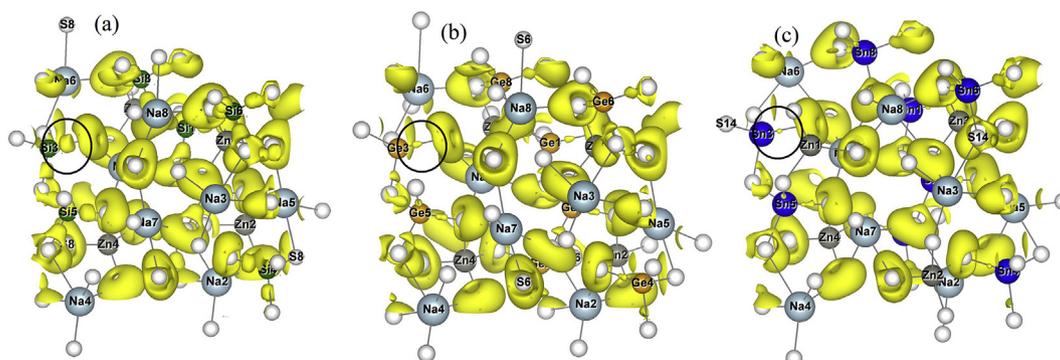


Fig. 4. ELF localization domains (ELF = 0.84) for: (a)  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , (b)  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ , and (c)  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds. The Si–S, Ge–S, and Sn–S bonds are circled to highlight the change in the basin volume.

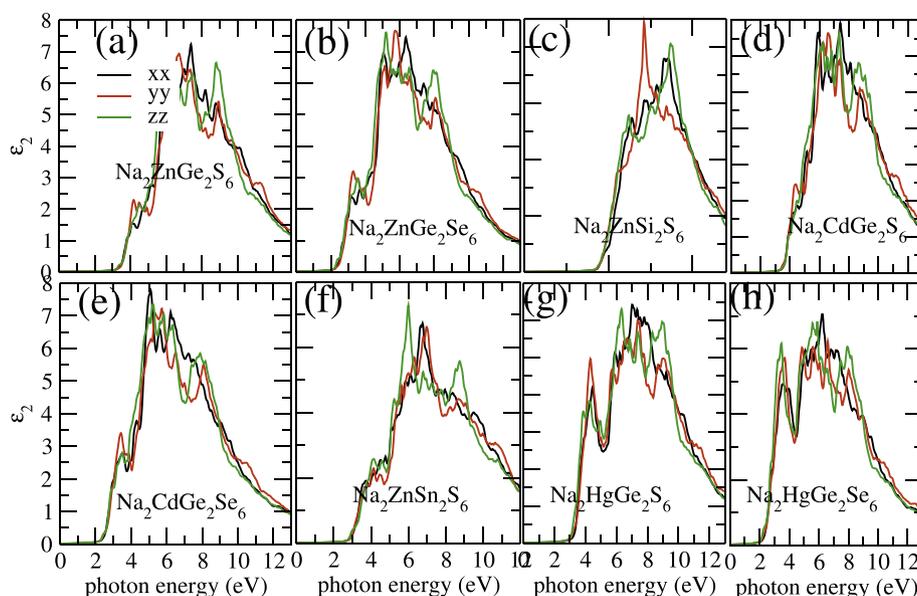


Fig. 5. Imaginary part of the dielectric function  $\epsilon_2$  for  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  two metal-mixed chalcogenide compounds.  $xx$ ,  $yy$ , and  $zz$  denote the  $\epsilon_2^{xx}$ ,  $\epsilon_2^{yy}$ , and  $\epsilon_2^{zz}$  tensor components, respectively.

dipole moment considerably. The non-centrosymmetric structure of the compounds exhibits considerable anisotropy, which is more pronounced between the absorptive parts  $\epsilon_2^{yy}$  and  $\epsilon_2^{zz}$ . There are also more peaks in  $\epsilon_2$  for compounds based on the divalent Hg cation compared with the shape of the spectra for the others. This difference is due mainly to charge transfer between electron-donating group and the electron-accepting group, which differs among divalent cations (due to the sizes of the Zn, Cd, and Hg cations).

Next, we consider the SHG responses of the crystals. First, from a theoretical perspective, the physical interpretation of the nonlinear results is very difficult because in addition to the valence–valence and conduction–conduction transitions, both inter- and intra-band transitions can participate in the nonlinear responses. Furthermore,  $2\omega$  and  $\omega$  resonances appear in the imaginary and real parts of  $\chi^{(2)}$ , so the second order susceptibilities ( $\chi^{(2)}$ ) are highly sensitive to minor changes in the band dispersion. However, there is good correspondence between the nonlinear structures and those of the linear spectra as a function of both  $\omega$  and  $2\omega$  [40]. The space group  $\text{Cc}$  allows 10 independent non-zero tensor components. However, our tilted compounds belong to the  $\text{C}_s$  class, so under the restriction of Kleinman's symmetry [41], only six SHG tensor components remain, i.e.,  $\chi_{111}^{(2)}$ ,  $\chi_{122}^{(2)}$ ,  $\chi_{133}^{(2)}$ ,  $\chi_{113}^{(2)}$ ,  $\chi_{223}^{(2)}$ ,  $\chi_{333}^{(2)}$  (we use the notation: 1 =  $x$ , 2 =  $y$ , and 3 =  $z$ ). Qualitative comparisons with the available results for the  $\chi^{(2)}$  components at  $\lambda = 1064$  nm are shown in Table 4. We use the notation given by [6],  $d_{iL} = \chi^{(2)}/2$ , where the elements are linked by the correspondence  $jk \rightarrow L$ . The similarity between our results and those given by [6] allowed us to confirm the good agreement between their (GGA-based) values and our (mBJ-FP-LAPW) calculations (some discrepancies were noted due to the different

approaches employed). The analysis of the SHG spectra in Fig. 6(a) shows that  $\chi_{333}^{(2)}$  is the dominant component of the second order susceptibility. The inset in Fig. 6(b) also shows that changing (replacing) the anion from S to Se strongly enhances the SHG response. However, replacing the cation Ge with Si or Sn also affects the magnitude of the spectra, thereby confirming the results given above. Fig. 7(a) shows the analysis of the band-to-band contributions to  $\omega$  and  $2\omega$  in terms of  $\chi_{333}^{(2)}$  for the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$  compound. As expected, the locations of the structures in both parts of  $\chi_{333}^{(2)}$  are in agreement with those in  $\epsilon_2$  [40]. The threshold for the two-photon  $2\omega$  parts occurs at half the energy of the threshold for the one-photon  $\omega$  part. The plot exhibits the highly dispersive behavior with a notable contribution from  $2\omega$  inter/intra terms below the fundamental energy band gap ( $E_g$ ). The  $\omega$  resonance begins to contribute for energy values above  $E_g$ . Fig. 7 also shows the opposite symmetrical patterns determined for the  $\omega$ - and  $2\omega$ -resonances at higher energies, which make the high-energy nonlinear response decrease.

#### 4. Conclusion

In this study, we investigated the effects of replacing chalcogenide anions and metallic  $\text{M}/\text{M}'$  cations on the electronic, bonding, and optical properties of non-centrosymmetric  $\text{Na}_2\text{MM}_2\text{Q}_6$  two metal-mixed chalcogenide compounds. We used theoretical techniques including *ab initio* DFT calculations and analysis based on the topology of electron densities. Both AIM and ELF provided adequate and unambiguous descriptions of the nature of the bonding properties in the compounds. Furthermore, we showed that the framework of orbital decomposition

Table 4

SHG coefficients calculated at  $\lambda = 1064$  nm for the tilted compounds. All of the  $d_{iL}$  coefficients are shown in (pm/V) units.

	$d_{11}$	$d_{12}$	$d_{13}$	$d_{15}$	$d_{24}$	$d_{33}$
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$	−4.39, −4.3 <sup>a</sup>	5.32, 4.63 <sup>a</sup>	−4.90, −5.3 <sup>a</sup>	−4.42, −4.3 <sup>a</sup>	4.21, 4.63 <sup>a</sup>	−3.11, −5.3 <sup>a</sup>
$\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$	−7.89	5.43	−12.19	−6.73	5.19	−4.09
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$	−5.21	6.54	−5.78	−4.96	4.95	−4.57
$\text{Na}_2\text{CdGe}_2\text{Se}_6$	−6.47	5.84	−11.23	−7.13	6.21	−4.60
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{S}_6$	−6.02	6.94	−5.98	−5.16	5.19	−4.87
$\text{Na}_2\text{HgGe}_2\text{Se}_6$	−7.97	7.43	−11.53	−7.57	6.88	−4.98
$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$	−4.23	1.44	−4.64	−3.98	3.88	−3.5
$\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$	−5.32	5.38	−12.85	−4.96	4.48	−4.77

<sup>a</sup> Quoted from Ref. [6].

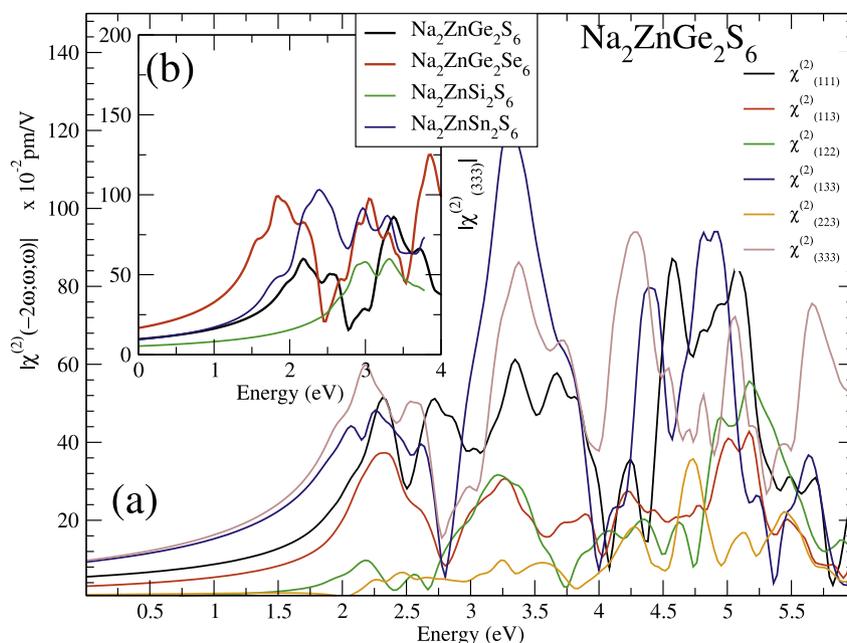


Fig. 6. (a) Absolute values of the second order susceptibility  $\chi^{(2)}$  for the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$  compound. (b) Absolute values  $|\chi_{333}^{(2)}|$  for the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds.

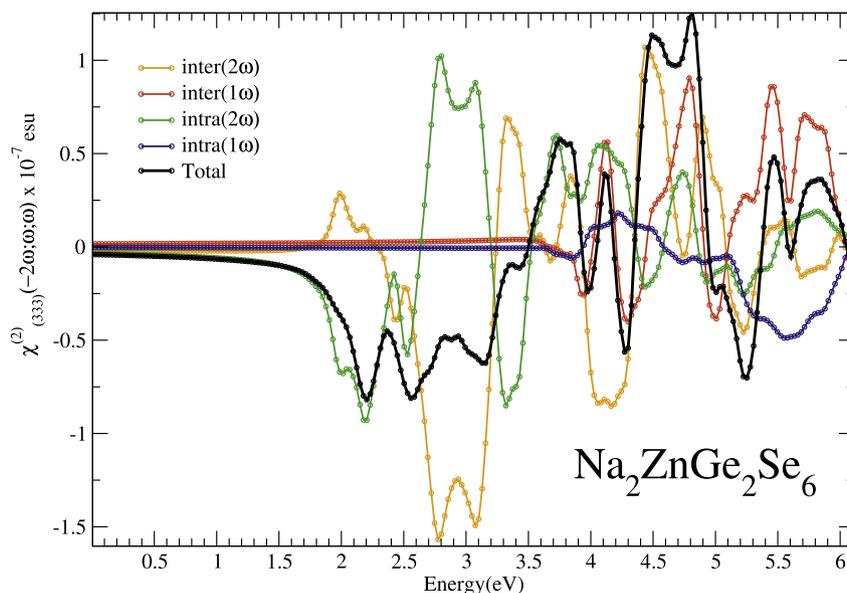


Fig. 7. Calculated total and imaginary parts of the  $\chi_{333}^{(2)}$  spectrum as well as the intra-  $2\omega/\omega$ - and inter-  $2\omega/\omega$ -band contributions for the  $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{Se}_6$  compound. All (Im)  $\chi^{(2)}$  values are multiplied by  $10^{-7}$  in ESU units.

and microscopic viewpoint of bonding quantities are very useful tools for analyzing and explaining the changes in the orbital and band gap values after replacing cations and anions. In fact, the results suggest that the electronic properties of the tilted compounds are more strongly affected by the replacement of chalcogenide S, Se, and Te than by the divalent cations (Zn, Cd, and Hg). However, we note that replacing the cation XIV using another with the same electro-negativity could have a non-negligible effect on the electronic properties of the materials. In addition, our analysis of the electron localization domains provided insights into the bonding behavior changes after replacement (substitution). We found that the electronegativity was more pronounced when the bond was more ionic. As also shown by [6], the cooperative effects of the  $\text{MQ}_4$  and  $\text{M}'\text{Q}_4$  tetrahedral units are crucial for the dipolar polarizability in the predicted structures and they are probably due to

weak interactions between polyhedra. Moreover, we studied the linear optical and NLO properties of the compounds. According to our results, the specific anionic position of the chalcogenide can enhance the anisotropy between the dielectric function components, thereby inducing a strong SHG response. Thus, we consider that our findings may motivate further experimental investigations to predict new non-centrosymmetric materials with excellent NLO properties.

#### Acknowledgements

We thank the MALTA Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo (Spain), especially Professor J.M. Recio, for giving us access to the computational facilities. A. H. R. would like to acknowledge the CENTEM project, reg. no.

CZ.1.05/2.1.00/03.0088, cofunded by the ERDF as part of the Ministry of Education, Youth, and Sports OP RDI programme, and in the follow-up sustainability stage, financial support through CENTEM PLUS (LO1402) from the Ministry of Education, Youth, and Sports under National Sustainability Programme I as well as MetaCentrum (LM2010005) and CERIT-SC (CZ.1.05/3.2.00/08.0144) infrastructure.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.003>.

## References

- [1] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer, 2013, p. 417.
- [2] G.D. Boyd, Robert C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, A. Savage, LiNbO<sub>3</sub>: an Efficient phase matchable nonlinear optical material, Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 234.
- [3] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, New nonlinear-optical crystal: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, J. J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 616.
- [4] Y.N. Xia, C.T. Chen, D.Y. Tang, B.C. Wu, New nonlinear-optical crystals for UV and VUV harmonic-generation, Adv. Mater 7 (1995) 79–81.
- [5] M. Zhou, C. Li, X. Li, J. Yao, Y. Wu, K<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>ZnSe<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>ZnSe<sub>6</sub>, and Na<sub>2</sub>In<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub>: a new series of quaternary selenides with intriguing structural diversity and nonlinear optical properties, Dalton Trans. 45 (2016) 7627–7633.
- [6] G. Li, K. Wu, Q. Liu, Z. Yang, S. Pan, Na<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: a new infrared nonlinear optical material with good balance between large second-harmonic generation response and high laser damage threshold, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 7422–7428.
- [7] G. Li, Q. Liu, K. Wu, Z.-H. Yang, S.-l. Pan, Na<sub>2</sub>CdGe<sub>2</sub>Q<sub>6</sub> (Q = S, Se): two metal-mixed chalcogenides with phase-matching abilities and large second-harmonic generation responses, Dalton Trans. 46 (2017) 2778–2784.
- [8] H.W. Huang, J.Y. Yao, Z. Lin, X.Y. Wang, R. He, W.J. Yao, N.X. Zhai, C.T. Chen, Molecular engineering design to resolve the layering habit and polymorphism problems in deep UV NLO crystals: new structures in MMBe<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F (M = Na, M' = Ca; M = K, M' = Ca, Sr), Chem. Mater. 23 (2011) 5457.
- [9] G.S. Yang, G. Peng, N. Ye, J.Y. Wang, M. Luo, T. Yan, Y.Q. Zhou, Structural modulation of anionic group architectures by cations to optimize SHG effects: a facile route to new NLO materials in the ATCO<sub>3</sub>F (A = K, Rb; T = Zn, Cd) series, Chem. Mater. 27 (2015) 7520.
- [10] H. Huang, J. Yao, Z. Lin, X. Wang, R. He, W. Yao, N. Zhai, C. Chen, NaSr<sub>3</sub>Be<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>F<sub>4</sub>: a promising deep-ultraviolet nonlinear optical material resulting from the cooperative alignment of the [Be<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>12</sub>F](10-) anionic group, Angew. Chem. Int. Edit. 50 (2011) 10274.
- [11] J. Pilmé, J.-P. Piquemal, Advancing beyond charge analysis using the electronic localization function: Chemically intuitive distribution of electrostatic moments, J. Comput. Chem. 29 (2008) 1440.
- [12] D.E. Aspnes, Energy-band theory of the second-order nonlinear optical susceptibility of crystals of zinc-blende symmetry, Phys. Rev. B 6 (1972) 4648.
- [13] J.E. Sipe, and E. Ghahramani, Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation, Phys. Rev. B 48 (1993) 11705.
- [14] C. Aversa, J.E. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: results with a length-gauge analysis, Phys. Rev. B 52 (1995) 14636.
- [15] S. Sharma, J.K. Dewhurst, C. Ambrosch-Draxl, Linear and second-order optical response of III-V monolayer superlattices, Phys. Rev. B 67 (2003) 165332.
- [16] <http://elk.sourceforge.net/>.
- [17] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [18] M.A.L. Marques, M.J.T. Oliveira, T. Burnus, Libxc: a library of exchange and correlation functionals for density functional theory, Comput. Phys. Commun. 183 (2012) 2272–2281.
- [19] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5397.
- [20] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, a Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [21] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [23] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, L.K. Anderson, H. Preuss, H.G. von Schnering, Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure, Angew. Chem. Int. Ed. Engl 32 (1992) 187.
- [24] R.J. Gillespie, R.S. Nyholm, Inorganic stereochemistry, Quart. Rev. 11 (1957) 339.
- [25] D. Kozłowski, J. Pilmé, New insights in quantum chemical topology studies using numerical grid-based analyses, J. Comput. Chem. 32 (2011) 3207.
- [26] R.F.W. Bader, P.M. Beddall, P.E. Cade, Partitioning and characterization of molecular charge distributions, J. Am. Chem. Soc. 93 (13) (1971) 3095–3107.
- [27] K.E. Laidig, R.F.W. Bader, Properties of atoms in molecules: atomic polarizabilities, J. Chem. Phys. 93 (1990) 7213.
- [28] P.L.A. Popelier, Atoms in Molecules: an Introduction, Prentice-Hall, Harlow, U. K, 2000.
- [29] B. de Courcy, L.G. Pedersen, O. Parisel, N. Gresh, B. Silvi, J. Pilmé, J.-P. Piquemal, Understanding selectivity of hard and soft metal cations within biological systems using the subvalence concept. I. Application to blood coagulation: direct cation-protein electronic effects vs. indirect interactions through water networks, J. Chem. Theory Comput. 6 (4) (2010) 1048–1063.
- [30] F. Fedorov, Theory of Elastic Waves in Crystals, Plenum, New York, 1968, p. 33.
- [31] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory and Experiment vol. 1, Springer, Berlin, 1982.
- [32] Z.J. Wu, E.J. Zhao, H.P. Xiang, X.F. Hao, X.J. Liu, J. Meng, Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles, Phys. Rev. B 76 (2007) 054115.
- [33] G. Li, K. Wu, Q. Liu, Y. ZhiHua, S.-L. Pan, Na<sub>2</sub>ZnSn<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: a mixed-metal thiostannate with large second-harmonic generation response activated by penta-tetrahedral [ZnSn<sub>2</sub>S<sub>14</sub>]<sup>10-</sup> clusters, Sci. China Technol. Sci. 60 (2017) 1465.
- [34] J.I. Jang, A.S. Haynes, F.O. Saouma, C.O. Otieno, M.G. Kanatzidis, Broadband studies of the strong mid-infrared nonlinear optical responses of KPSe<sub>6</sub>, Opt. Mater. 3 (2013) 1302.
- [35] J. Pilmé, E. Renault, A. Tahra, G. Montavon, N. Galland, Introducing the ELF topological analysis in the field of quasirelativistic quantum calculations, J. Chem. Theory Comput. 8 (2012) 2985.
- [36] X. Krodikis, S. Noury, B. Silvi, Characterization of elementary chemical processes by catastrophe theory, J. Phys. Chem. 101 (1997) 7277.
- [37] J.A. Brant, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, J.-H. Zhang, J.A. Aitken, Li<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub>, a diamond-like semiconductor with strong second-order optical nonlinearity in the infrared and exceptional laser damage threshold, Chem. Mater. 26 (2014) 3045–3048.
- [38] K.P. Devlin, A.J. Glaid, J.A. Brant, J.-H. Zhang, M.N. Srncic, D.J. Clark, Y.S. Kim, J.I. Jang, K.R. Daley, M.A. Moreau, J.D. Madura, J.A. Aitken, Polymorphism and second harmonic generation in a novel diamond-like semiconductor: Li<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>, J. Solid State Chem. 231 (2015) 256–266.
- [39] J.W. Lekse, B.M. Leverett, C.H. Lake, J.A. Aitken, Synthesis, physicochemical characterization and crystallographic twinning of Li<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, J. Solid State Chem. 181 (2008) 3217–3222.
- [40] I. Merad-Boudia, A.H. Reshak, T. Ouahrani, Z. Bentalha, Density functional theory calculation of the optical properties and topological analysis of the electron density of MBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Zn) compounds, J. Appl. Phys. 113 (2013) 083505.
- [41] D.A. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, Phys. Rev. 126 (1962) 1977–1979.

## **Résumé :**

Afin de mieux comprendre les origines des liaisons, des propriétés électroniques et optiques des composés  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$  ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$  et  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ , nous avons effectué dans ce travail, des calculs du premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons analysé l'effet de remplacement des cations et des anions avec une électronégativité différente, qui a été rationalisé en termes de structure électronique et de contribution des différentes orbitales. Nos calculs ont donné des paramètres de réseau, une bande interdite, des moments dipolaires et les composantes de la génération du second harmonique généralement en bon accord avec les données expérimentales disponibles. En outre, la fonction de localisation d'électron (ELF) et théorie quantique des atomes dans une molécules (QTAIM) ont été utilisés pour obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés de la liaison. Les calculs ont démontré une bonne concordance entre la nature des domaines électroniques analysés et la réponse de la génération du second harmonique pour les composés étudiés. De plus, les propriétés optiques de ces matériaux se sont révélées très sensibles aux effets combinés des unités [Si / Ge /SnQ4] et [MQ4].

## **Abstract :**

In this study, we conducted first principles calculations within the density functional theory framework in order to understand the origins of the bonding, electronic, and optical properties of  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$  ;  $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$ , and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$  compounds. We analyzed the sensitivity of replacing cations and anions with different electronegativity, which was rationalized in terms of the electronic structure and the contributions of different orbitals. Our calculations yielded lattice parameters, band gaps, dipole moments, and second harmonic components that generally agreed well with the available experimental data. In addition, the electron localization function and atom-in-molecule topological formalisms were used to obtain further insights into the bonding properties. The calculations demonstrated a good concordance between the nature of the analyzed electronic domains and the response to second harmonic generation for the compounds studied. Moreover, the optical properties of these materials were found to be highly sensitive to the combined effects of the [Si/Ge/SnQ4] and [MQ4] units.

## **الملخص:**

في هذه الدراسة، من أجل فهم أصول الروابط والخصائص الإلكترونية والبصرية للمركبات  $\text{Na}_2\text{MGe}_2\text{Q}_6$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$ ) و  $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{S}_6$  و  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_2\text{S}_6$ ، أجرينا حسابات المبادئ الأولى ضمن إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). قمنا بتحليل حساسية استبدال الكاتيونات والأنيونات بكهرسلبية مختلفة، والتي تم ترشيدها من حيث الهيكل الإلكتروني ومساهمات المدارات المختلفة. أسفرت حساباتنا عن معاملات البنية وطاقة الفجوة وعزم ثنائي القطب ومعاملات توافقية ثانية تتفق بشكل جيد مع البيانات التجريبية المتاحة. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام دالة موقع الإلكترون ELF ونظرية الكم للذرات في الجزيء QTAIM للحصول على مزيد من الأفكار حول خصائص الروابط. أظهرت الحسابات التوافق الجيد بين طبيعة المجالات الإلكترونية التي تم تحليلها والاستجابة لمعاملات التوافقية الثانية للمركبات المدروسة. علاوة على ذلك، وجد أن الخواص البصرية لهذه المواد شديدة الحساسية للتأثيرات المجمع للوحدات [Si / Ge / SnQ4] و [MQ4].