

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En : Chimie

Spécialité : Physique Chimie Théorique et Chimie Informatique

Par : BENSIRADJ Nour El Houda

Sujet :

*Etude de la spectroscopie électronique
appliquée aux systèmes chimiques :
ZnTe et ses ions*

Soutenu publiquement le 07/07/2010, devant le jury composé de :

Mr. M.NAIT ACHOUR	Professeur, à L'USTHB	Président
M^{elle}. O.OUAMERALI	Professeur, à L'USTHB	Directrice
M^{elle}. F.BALEGROUNE	Professeur, à L'USTHB	Examinatrice
Mr. Y.MOUSSAOUI	Maitre de Conférences, à L'USTHB	Examineur

Dédicaces

A mes chers parents

A ma très chère grande mère

A mes frères et sœurs surtout Nourhane

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire de Magister a été effectué à l'Ecole Doctorale Physique Chimie Théorique Chimie Informatique de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, sous la direction de Mademoiselle Ourida OUAMERALI, Professeur à l'USTHB.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur Ourida OUAMERALI, pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien moral constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Malgré ses multiples obligations, en tant que responsable de l'Ecole Doctorale PCTCI et en tant qu'encadreur des nombreux mémoires et thèses de doctorat, le Professeur O. OUAMERALI m'a toujours aidée à surmonter les difficultés rencontrées tout au long de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma parfaite considération.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Madjid NAIT ACHOUR, Professeur à la Faculté de Chimie qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis reconnaissante à Mademoiselle Fadila BALGROUNE, professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB d'honorer de sa présence le jury de ce mémoire. Je la remercie très respectueusement d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie très respectueusement Monsieur Yahia MOUSSAOUI, Maître de conférences à l'USTHB, pour ses conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail et qui a bien voulu être membre du jury et examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de l'ECOLE DOCTORALE Physique Chimie Théorique Chimie Informatique qui ont contribué à ma formation.

J'exprime mes très vifs remerciements à Monsieur Amar SAAL pour son aide précieuse et ses conseils avisés.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur S. MOUSSI pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. Qu'il trouve ici l'assurance de ma gratitude et de ma sympathie.

Ce travail de mémoire n'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres de l'équipe 2 du laboratoire dont je fais partie : Messieurs : M.REKHIS, D. KHEFECHÉ, M. HADJ BEN ALI, A.SADI, S.BOUARAB et A.DEKHIRA. Je leur suis reconnaissante et je tiens à les remercier infiniment.

J'adresse mes meilleurs sentiments à mes amies : S.REZZOUK, F.CHERIET, M.HARZELAOUI, R.BACHAR, A.BOUROUINA, S.ADLAOUI, M BOUALI, S.ZAATER pour leur amitié et leur sympathie.

Enfin, mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont à toute ma famille et en particulier à mes parents et à ma sœur Nesrine pour m'avoir aidée et supportée tout au long de l'élaboration de ce mémoire.

Liste des abréviations utilisées

ADF: Amsterdam Density Functional

ALDA: Adiabatic Local Density Approximation

B3: Becke 3

CAS: Complete Active Space

CASSCF: Complete Active Space self consistent Field

CCSD (T): Coupled Cluster Single and Double substitution augmented by a perturbative estimate of triple excitation.

IC: Interaction de Configurations

CIS: Simple interaction Configuration

DFT: Density Functional Theory

GGA: General Gradient Approximation

GTO: Gaussian Type Orbital

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LDA: Local Density Approximation

LR-TDDFT: The linear-response Time Dependent Density-Functional Theory

LR-TDHF: The linear-response Time Dependent Hartree-Fock

LYP: Lee-Yang-Parr

MPX(X=2, 4): Møller Plesset second and fourth order

OA: Orbitales Atomiques

OM: Orbitales Moléculaires

RHF: Restricted Hartree-Fock

SCF: Self Consistent Field

STO: Slater Type Orbital

TDDFT: Time Dependent Density-Functional Theory

TDHF: Time Dependent Hartree-Fock

THZ: Rayonnement terahertz

TZP: triple Zêta polarised

ua: unités atomiques

UHF: Unrestricted Hartree-Fock

UV: Ultra Violet

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	4
Bibliographie	8
<i>Chapitre I : Méthodes de calcul utilisées</i>	11
I.1 Introduction	12
I.2 Etat fondamental	12
I.2.1. Méthodes de calcul	12
I.2 .2. Effets relativistes	13
I.3. Etats excités	13
I.3.2 Méthodes utilisées dans le calcul des états excités	14
I.3.2.1 Méthode TDHF	14
I.3.2.2 Méthode CIS	16
I.3.2.3 Méthode TDDFT	17
I.4. Bases utilisées	22
I.5. Logiciels utilisés	23
I.6. Conclusion	24
Bibliographie	25
<i>Chapitre II : Etude des atomes Zn, Te et leurs ions</i>	27
II.1. Introduction	28
II.2. Méthodes de calcul	29
II.3. Résultats et interprétations	29
II.3.1 les termes atomiques des atomes et leurs ions	29
II.3.2 Energies totales des atomes et leurs ions	30
II.4. Conclusion	36
Bibliographie	37
<i>Chapitre III: Etude des ions $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$</i>	39
III.1. Introduction	40
III.2. Méthode de calcul	40

III.3. Résultats et interprétations	40
III.3.1. Etude de ZnTe^+	41
III.3.2. Etude de ZnTe^-	45
III.3.3. Energie de dissociation de ZnTe^+	50
III.3.4. Energie de dissociation de ZnTe^-	51
III.4. Conclusion	53
Bibliographie	54
<i>Chapitre IV: Etude de ZnTe et de ses états excités</i>	55
IV.1. Introduction	56
IV.2. Méthode de calcul	56
IV.3. Résultats et discussions	57
Partie A : Etude de ZnTe	57
3. A .1. Optimisation de géométrie de ZnTe	57
3. A.2. Energie de dissociation de ZnTe	68
3. A.3. Energie d'ionisation et Affinité électronique de ZnTe	71
Partie B : Les états excités de ZnTe	75
IV.4. Conclusion	81
Bibliographie	83
<i>Chapitre V: Etude des spectres électroniques de ZnTe</i>	85
V.1. Introduction	86
V.2. Les spectres UV Visible de ZnTe	87
V.3. Les constantes spectroscopiques de ZnTe	92
V.4. Conclusion	95
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	97
<i>Appendices</i>	99
Appendice I : Les méthodes de la mécanique quantique	100

Introduction générale

L'évolution des études théoriques est étroitement liée au développement des moyens informatiques sur les plans matériel et logiciel. La détermination de la structure d'une molécule implique couramment l'utilisation des méthodes de la mécanique quantique : les méthodes *ab-initio* et les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Aujourd'hui, grâce au développement des ordinateurs, les calculs de structure électronique réussissent la résolution de plusieurs problèmes liés à la conception des matériaux et à la spectroscopie, notamment la spectroscopie électronique [1].

L'étude théorique devient de plus en plus indispensable ; elle aide les scientifiques à analyser à mieux comprendre les résultats expérimentaux [2]. Les calculs quantiques peuvent servir soit à homologuer les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à éliminer les possibilités qui ont été proposées à l'issue d'une interprétation préalable de ces données.

La spectroscopie électronique moléculaire s'occupe de la classification des niveaux moléculaires et de leurs énergies. Elle étudie les transitions entre les états électroniques dans le domaine de l'UV-visible correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm, tel que le passage d'une molécule de son état fondamental à un état excité.

La spectroscopie électronique concerne surtout les électrons de valence avec des énergies entre 240 et 1200 kJ.mol⁻¹, qui sont largement supérieures aux énergies mises en jeu par la vibration ou la rotation moléculaire. L'étude des spectres électroniques et des phénomènes de pré-dissociation permet de déterminer dans plusieurs cas des valeurs très précises de l'énergie de dissociation des molécules diatomiques.

Cette spectroscopie connaît également un intérêt considérable dans l'étude du développement et du fonctionnement des lasers. Dans la physique des solides, les techniques de la spectroscopie électronique permettent l'étude des interactions intermoléculaires, des transferts d'énergie et du rôle des impuretés dans les processus dynamiques.

Le domaine de la spectroscopie électronique est l'objet de recherches effectuées dans plusieurs laboratoires. L'activité se base essentiellement sur l'étude des états excités des molécules diatomiques [3].

Le système diatomique de tellure de zinc (ZnTe) fait partie des composés formés à partir des atomes des groupes II et V du tableau périodique, ce qui le classe parmi les systèmes inorganiques métal-ligand.

Les composés issus des atomes précités ont connu récemment un grand intérêt en raison de leurs applications prometteuses dans les dispositifs optoélectroniques [4-9]. Ils sont employés dans divers domaines comme la luminescence électronique [10-13], la rectification optique et la fabrication des lasers [14]. Ce sont de bons candidats en vue d'applications potentielles dans la biologie et la médecine comme le marquage fluorescent des molécules biologiques pour l'exploration du vivant [15].

Actuellement, ZnTe est employé dans la détection du rayonnement térahertz (THZ). Cette zone spectrale est située entre les fréquences radioélectriques des micro-ondes et les fréquences optiques de l'infrarouge. Elle est très porteuse dans de nombreux domaines tels que la radioastronomie, l'imagerie et la spectroscopie. Possédant l'avantage d'être moins énergétique et moins ionisant que les rayons X, le rayonnement THZ pourrait prochainement remplacer ces derniers pour les applications en radiologie [16]. ZnTe est également utilisé dans le développement de systèmes à énergie solaire [17-29], ainsi que la fabrication de diodes électroluminescentes (LED) émettant dans la région visible du spectre électromagnétique [30].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la spectroscopie électronique de la molécule diatomique de tellure de zinc (ZnTe) et de ses ions, ainsi qu'à la détermination de ses états excités.

Pour confirmer ou expliquer les résultats expérimentaux, une étude théorique spectroscopique avec des calculs de chimie quantique de grandes précisions est nécessaire. Les travaux effectués dans ce mémoire consistent en l'étude :

- des atomes Zn, Te et des ions Zn^+ , Zn^{2+} , Te^- et Te^{2-}
- des ions $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$ dans leur état fondamental.
- de la molécule ZnTe et de ses états excités.

Nous avons choisi les méthodes quantiques RHF [31, 32, 33], MP2 [34], CASSCF [35], CCSD(T) [36], B3LYP [37] et PBE1PBE [38] avec un jeu de bases pseudo potentielles (LANL2DZ [39], CEP-121G[40-41], SDD[42]) et les fonctionnelles : GGA-BP[43], GGA-PBE[44] et GGA-BLYP[45] avec les bases de type Slater : TZP[46].

Quant à la détermination des états excités et de leurs propriétés, nous avons eu recours aux méthodes : TDHF [47], CIS [48] et TDDFT [49]. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide des deux logiciels Gaussian03 [50] et ADF 07 [51].

La comparaison entre les résultats obtenus par les deux logiciels et les données expérimentales existantes, sert de base à la vérification de la validité des modèles théoriques et à déduire les méthodes et les bases les plus appropriées dans l'étude de ces systèmes dans leurs différents états. Comme les systèmes étudiés contiennent des atomes lourds, la prise en charge partielle et complète des effets relativistes, nous permet d'apprécier leur influence respective sur les propriétés évaluées.

Ce mémoire sera présenté selon le plan suivant :

Après cette introduction générale, les méthodes de chimie quantique seront décrites brièvement dans le chapitre I.

Les résultats de l'étude des atomes Zn, Te et de leurs ions seront donnés au chapitre II.

Dans le chapitre III, nous présenterons l'étude des systèmes $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$. Leurs énergies totales vont être utilisées dans le calcul de l'affinité électronique et du potentiel d'ionisation de ZnTe.

Le chapitre IV sera réservé à l'étude de la molécule ZnTe, ainsi qu'à la détermination de ses états excités.

Enfin, le chapitre V sera consacré à l'étude des spectres électroniques de ZnTe.

Le bilan des travaux réalisés ainsi que les perspectives seront rapportées dans la conclusion générale.

Bibliographie

- [1] A.Szabo and N.S. Ostlund, Modern quantum chemistry. Introduction to advanced electronic structure theory, (McGraw-Hill Inc., New York, 1989).
- [2] W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel; Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics, and Spectroscopy, Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 15 (World Scientific: Singapore, 2004).
- [3] Colloque C5a, supplément au no 10, Tome 32, page C5a-99 (Octobre 1971)
- [4] M. Aven and J. S. Prener; Physics and Chemistry of II–VI Compounds, (North-Holland, Amsterdam, 1967; Mir, Moscow, 1970).
- [5] D. L. Smith and V. Y. Pichardt, J. Appl. Phys. 46, 2366, (1975).
- [6] A. N. Georgobiani and M. K. Sheĭnkman; Physics of II–VI Compounds, (Nauka, Moscow, 1986).
- [7] J. Zyss (Eds): “Molecular *Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*», Academic Press, New York, (1993).
- [8] I.K. Sou, K.S. Wong, Z.Y. Yang, H. Wang, G.K.L. Wong, Appl.Phys. Lett. 66, 1915 (1995).
- [9] Q. Wu, M. Litz, X.-C. Zhang, Appl. Phys. Lett. 68, 2924 (1996).
- [10] B.L. Crowder, F.F. Morehead, P.R. Wagner, Appl. Phys. Lett. 8,148 (1966).
- [11] B.L. Crowder, R.S. Title and C.D. Petit, Phys. Rev., 181, 567 (1969).
- [12] F. ElAkkad and H. Rodot, J. Physique, 35, C2-179 (1974).
- [13] F. ElAkkad, Phys. Stat. Sol. (b) 76, 85 (1976).
- [14] M. Strassburg, V. Kutzer, U. Pohl, et al., Appl. Phys.Lett. 72, 942 (1998).
- [15] CLEFS CEA- N° 52 « *Fluorescence des nanocristaux* » été 2005.
- [16] F. Rocard, A. Soullard, IFIPS, exposé laseroptronique, (université paris sud 2006).
- [17] A. Garica, A. Remon, V. Munoz, R. Triboulet, J. Crystal Growth 191, 685 (1998).
- [18] M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, Thin Solid Films 343/344, 508 (1999).
- [19] M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, Thin Solid Films 343/344, 512 (1999).
- [20] K. Sato, T. Asahi, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, O. Oda, Y. Yamada, T. Taguchi, Phys. Stat. Sol. (A)180, 26 (2000).

- [21] K. Hayashida, M. Nishio, H. Harada, S. Furukawa, Q.X. Guo, H.Ogawa, *J. Crystal Growth* 221, 404 (2000).
- [22] V.I. Kozlovsky, A.B. Krysa, Yu.V. Korostelin, Yu.G. Sadofyev, *J. Crystal Growth* 214/215, 35 (2000).
- [23] Q.X. Guo, M. Matsuse, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, Y. Chang, S.L. Wang, J. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 2232 (2001).
- [24] M. Nishio, K. Hayashida, Q.X. Guo, H. Ogawa, *Appl. Surf. Sci.* 169/170, 226 (2001).
- [25] Q.X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, X. Mei, H. Ruda, *Jpn.J. Appl. Phys.* 41, L118 (2002).
- [26] Q.X. Guo, Y. Matsumoto, S. Wang, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 5069 (2002).
- [27] T. Tanaka, K. Hayashida, M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, *J. Appl. Phys.* 93, 5302 (2003).
- [28] S. Wu, Z.Q. Ren, W.Z. Shen, H. Ogawa, Q.X. Guo, *J. Appl. Phys.* 94, 3800 (2003).
- [29] J.H. Sun, W.B. Xie, W.Z. Shen, H. Ogawa, Q.X. Guo, *J. Appl. Phys.* 94, 7144 (2003).
- [30] T. Tanaka, Y. Kume, M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, A. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L362 (2003).
- [31] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89, (1928).
- [32] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126, (1930).
- [33] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 210, (1930).
- [34] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618, (1934) ; J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 10, 1, (1976).
- [35] B. Roos, *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry -II*, Lawley, K. P., Ed. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, p 399, (1987).
- [36] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 87, 5968 (1987).
- [37] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623 (1994).
- [38] a-J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Erzenhof, *J.Chem. Phys.*, 105, 9982 (1996).
- [39] P.J.Hay and W.R. Wadt, *J.Chem.Phys.* 82, 270 (1985).
- [40] W.Stevens, H.Basch, and J. Krauss, *J.Chem.Phys.* 81, 6026 (1984).
- [41] W.Stevens, H.Basch, and P.G. Jasien, *Can.J.Chem.* 70, 612 (1992).
- [42] T.R, Cundari and W.Stevens, *J.Chem.Phys.* 98, 5555 (1993).

- [43] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [44] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 116, 5933 (2002).
- [45] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [46] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930); 42, 33 (1930).
- [47] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* 109, 8218 (1998).
- [48] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 96, 135 (1992).
- [49] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108, 4439 (1998).
- [50] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch et *al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [51] G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* 22, 931 (2001).

Chapitre I

Méthodes quantiques utilisées

1. Introduction

Les méthodes de la chimie quantique sont aujourd'hui des outils importants pour la détermination de la structure électronique des molécules et des énergies totales associées.

Grâce à l'élaboration des méthodologies théoriques, l'analyse de l'état fondamental et des états excités a évolué au point de fournir des résultats aidant à mieux comprendre les phénomènes physiques, à interpréter les résultats expérimentaux et à proposer d'autres voies de recherche et d'élaboration d'autres matériaux.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques. Des ordinateurs plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [1].

2. Etat fondamental

2.1 Méthodes de calcul utilisées

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire car elle suppose que chaque électron évolue dans un champ moyen créé par tous les autres électrons.

Les méthodes Post-HF permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte par l'approche HF : soit grâce à un traitement perturbatif de la fonction d'onde SCF (méthode de Möller – plesset), soit en faisant appel à une fonction d'onde corrélée décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants (méthodes multiconfigurationnelles).

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post-HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité, car elle inclut dans son formalisme une grande partie de la

corrélation électronique. Les méthodes quantiques susmentionnées sont discutées avec plus de détails dans l'appendice I.

2.2. Effets relativistes

La théorie de la mécanique quantique et la théorie de la relativité sont deux des développements scientifiques majeurs du 20^{ème} siècle. Toutefois, l'ironie de l'histoire est qu'en 1929, Dirac lui-même, après avoir publié son équation relativiste, pensait que les effets relativistes seraient sans importance pour l'étude de la structure électronique des atomes et des molécules. Ce n'est donc que très tardivement, dans les années 1970, que les conséquences chimiques et physiques des effets relativistes ont été mises en évidence [2].

On sait aujourd'hui que la relativité est importante, dès les premières lignes du tableau périodique, notamment pour les éléments lourds. Les modifications dues aux effets relativistes peuvent avoir des conséquences importantes pour mieux appréhender les propriétés physiques et chimiques de ces éléments.

Les deux effets principaux de la relativité sont :

- le premier est la contraction radiale et la stabilisation énergétique des orbitales.
- le deuxième effet est le couplage spin-orbite, qui modifie sensiblement la densité électronique atomique :

3. Etats excités

Lorsque la molécule est soumise à une action extérieure qui lui apporte de l'énergie, elle est déstabilisée ; on dit qu'elle est dans un état excité. L'excitation extérieure peut prendre n'importe quelle forme pourvu qu'elle apporte de l'énergie : décharge électrique, chauffage, bombardement par des particules ou des rayonnements, etc.

L'énergie absorbée par la molécule est sous forme électronique. Cela signifie que les niveaux d'énergie de certains électrons se trouvent modifiés et que la molécule se présente dans l'un des états excités permis par la théorie quantique.

Divers progrès technologiques ont permis d'étendre la recherche des états moléculaires excités. L'excitation est produite soit par voie optique (coïncidence avec une raie atomique, radiation laser, bande moléculaire), soit par voie électronique. Des travaux expérimentaux et théoriques ont fait l'objet de toutes ces possibilités.

3.2. Méthodes utilisées dans le calcul des états excités :

3.2.1. Méthode TDHF

En 1930, Dirac [3] a écrit les équations de la réponse linéaire de Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF), suivant un formalisme de matrices et d'équations de mouvement de densité. La méthode constitue une approximation de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, fondée sur la représentation de la fonction d'onde dépendante du temps sous la forme antisymétrique (déterminant de Slater).

$$\hat{H} \Psi(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \quad (1)$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien dépendant du temps.

$$\hat{H} = \hat{H}(r) + \hat{V}(r, t) \quad (2)$$

$$\Phi(x, t) = \left| \Phi_1 \left(\begin{matrix} \vec{x} \\ x_1, t \end{matrix} \right) \Phi_2 \left(\begin{matrix} \vec{x} \\ x_1, t \end{matrix} \right) \dots \dots \Phi_N \left(\begin{matrix} \vec{x} \\ x_1, t \end{matrix} \right) \right| \quad (3)$$

L'opérateur monoélectronique de Fock dépendant du temps \hat{F} est obtenu par:

$$\hat{F}(x, t) \Phi(x, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) \quad (4)$$

où $\hat{F}(r,t)$ contient le potentiel dépendant du temps de la simple particule $\hat{V}(r,t)$ ajouté à la définition de l'opérateur de Fock indépendant du temps.

Pour les états stationnaires le système obéit à l'équation de Hartree Fock indépendante du temps et si une petite perturbation est appliquée, les orbitales imperturbables du déterminant de Slater répondront à cette perturbation. Elles changent seulement légèrement car la perturbation est faible.

La méthode TDHF est également connue comme RPA (Random Phase Approximation) [4]. Les équations de la réponse linéaire TDHF (LR-TDHF) sont obtenues par la théorie de perturbation du premier ordre dépendante du temps. Dans ce cas, la dérivation des équations LR-TDHF est donnée sous forme de matrice de densité. Les excitations sont obtenues à partir d'une équation non-hermitienne de valeur propre qui peut être écrite, dans la notation de matrice, comme suit :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{x} \\ \vec{y} \end{bmatrix} \quad (5)$$

où les éléments de matrice A et B sont définis par:

$$A_{ia,jb} = (\varepsilon_a + \varepsilon_i) \delta_{ia,jb} + \langle ai|jb \rangle - \langle ab|ij \rangle \quad (6)$$

$$B_{ia,jb} = \langle ai|jb \rangle - \langle aj|bi \rangle \quad (7)$$

i, j sont les indices des OM occupées

a, b sont les indices des OM virtuelles

TDHF permet la détermination des spectres des excitations électroniques et les polarisabilités liées aux fréquences des systèmes moléculaires [5].

Avec cette méthode, on peut prévoir des moments de transition acceptables et les calculs sont rapides.

Cependant TDHF rencontre des problèmes avec les états triplets, en particulier les spectres qui sont très mal considérés, en raison de l'emploi de l'état fondamental issu d'un calcul HF comme référence, ce qui dans beaucoup de cas mène à l'instabilité des états triplets.

3.2.2. Méthode CIS

Le modèle LR-TDHFTDA, connu également comme CIS [6,7], est le plus simple modèle pour décrire des excitations électroniques.

La méthode CIS est utilisée dans le calcul des états excités en introduisant les monoexcitations. Le principe est de retenir les orbitales Φ issues du calcul SCF de l'état fondamental et de développer Ψ sur les déterminants monoexcités (ceux qui ont les énergies les plus basses).

$$\Psi = \Phi_{HF} + \sum_M C_M \Phi_M + \sum_D C_D \Phi_D + \sum_T C_T \Phi_T + \dots \quad (8)$$

En vertu du théorème de Brillouin ($\langle HF | H | M \rangle = 0$), les déterminants Φ_{HF} et Φ_M ne se mélangent pas, et les états fondamentaux Φ_{HF} et les états excités sont orthogonaux.

$$| \Phi_1 \Phi_2 | \rightarrow | \Phi_1 \Phi'_2 | = | \Phi_1 (a \Phi_2 + b \Phi_3) | \quad (9)$$

Une interaction de configuration avec les monoexcitations repolarise les orbitales en 1^{ère} approximation.

Les énergies de transition sont les valeurs propres de la matrice A.

$$A_{ia,jb} = (\epsilon_a + \epsilon_i) \delta_{ia,jb} + \langle ai | jb \rangle - \langle ab | ij \rangle \quad (10)$$

$$(A - \omega I)X = 0 \quad (11)$$

Cette méthode fournit plusieurs états. Elle est rapide et peut traiter des grosses molécules. Elle présente une description facile de la structure électronique de l'état (à condition de calculer les orbitales naturelles).

Grâce à cette approche, l'optimisation de géométrie de l'état excité est possible.

3.2.3-Méthode TDDFT

Il est bien connu que le formalisme de Hohenberg-Kohn-Scham de DFT concerne seulement le cas indépendant du temps. Pour un système dépendant du temps, une généralisation du formalisme de base de DFT est exigée.

La théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (TDDFT) [8–11] a été une réponse à ce besoin. C'est maintenant une méthode populaire pour le calcul des énergies d'excitation [12-16], des polarisabilités dynamiques [17] et des coefficients de dispersion de van der Waals des atomes, des molécules et des solides. Elle donne souvent des énergies d'excitation très raisonnables (erreur en dessous de 0.2 eV). Les autres propriétés des états excités sont obtenues avec une exactitude comparable à celles de l'état fondamental.

Nous décrivons les équations fondamentales utilisées dans TDDFT en commençant par le théorème de Runge-Gross [18], le formalisme Gross-Kohn [19], puis les fonctionnelles d'échange corrélation (xc) employées dans cette théorie. Nous donnons l'équation de Casida (TD-DFRT) pour le calcul des énergies d'excitation et des forces d'oscillateur des spectres électroniques des systèmes moléculaires.

a- Théorème de Runge-Gross

Un système à N électrons sera représenté par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{H}(t) \Psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \quad (12)$$

avec l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{T} + U + V(t) \quad (13)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (14)$$

$$U = \sum_{i<j} \frac{1}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} \quad (15)$$

$$V(t) = \sum_{i=1}^N v \left(\vec{r}_i, t \right) \quad (16)$$

Le théorème de Runge-Gross implique que la fonctionnelle de la densité peut être construite comme un point stationnaire à la densité dépendante en temps réel. Elle sera présentée comme suit :

$$\Psi(r, t) = \Psi[\rho](t) e^{-i\alpha(t)} \quad (17)$$

avec :

$$\left(\frac{d}{dt} \right) \alpha(t) = C(t) \quad (18)$$

$C(t)$ et $\Psi(r, t)$ sont les fonctionnelles qui déterminent le facteur de phase dépendant du temps.

La densité électronique est donnée par :

$$\rho \left(\vec{r}_1, t \right) = \int \left| \Psi \left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N, t \right) \right|^2 d\sigma_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (19)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn indépendant du temps est complété dans la théorie dépendante du temps par le principe variationnel comportant l'action A :

$$\text{où : } A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{d}{dt} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (20)$$

La densité dépendante du temps est un point stationnaire de l'action A, qui peut être écrite comme suit :

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} \int v(r, t) \rho(r, t) dr dt \quad (21)$$

dont la fonctionnelle B est indépendante du potentiel externe v.

b-Equation dépendante du temps de kohn -Sham

Semblable au cas indépendant du temps, l'équation de Kohn-Sham peut être dérivée pour le cas dépendant du temps en l'existence d'un potentiel $V_{eff}(\vec{r}, t)$, dont

les orbitales $\Psi_i(\vec{r}, t)$ portent les mêmes charges de densité $\rho_i(\vec{r}, t)$:

$$\rho(r, t) = \sum_i f_i |\Psi_i(r, t)|^2 \quad (22)$$

dont f_i présente le degré d'occupation.

L'équation dépendante du temps de Kohn-Sham est :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}, t) \right] \Psi_i(\vec{r}, t) = i \frac{d}{dt} \Psi_i(\vec{r}, t) \quad (23)$$

et

$$v_{xc}(\vec{r}, t) = \frac{dA_{xc}[\rho]}{d\rho(\vec{r}, t)} \quad (24)$$

A_{xc} présente la fonctionnelle d'échange corrélation.

c-Théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps (Equation de Casida)

Dans plusieurs cas, l'intérêt est porté seulement sur la réponse à une variation faible du potentiel $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$, alors que la généralisation de la théorie dépendante du temps du formalisme DFT peut calculer de manière rigoureuse la réponse dynamique de la densité de charge.

En 1995, Casida [20] a fourni un procédé nécessite la connaissance de la réponse linéaire de densité du système, en développant la théorie dépendante du temps de la fonctionnelle de densité (TDDFRT) sous la même forme que LRTDHF. La polarisabilité dynamique moyenne $\bar{\alpha}(\omega)$ peut être calculée à partir de la réponse linéaire de la densité de charge obtenue par TDDFT.

avec :

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (25)$$

ω_I sont les énergies d'excitation.

f_I sont les forces d'oscillateur correspondantes.

Les pôles de la polarisabilité dynamique déterminent les énergies d'excitation ω_I . En exprimant la polarisabilité dynamique moyenne dans la base des OM imperturbables, Casida montre que les énergies d'excitation de TDDFT sont des solutions de l'équation :

$$\begin{bmatrix} A(\omega) & B(\omega) \\ B^*(\omega) & A^*(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{x}_I \\ \vec{y}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{x}_I \\ \vec{y}_I \end{bmatrix} \quad (26)$$

et :

$$A_{ia\sigma, jb\tau}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{ab} - \varepsilon_{i\sigma}) + \langle i_a | f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega) | j_b \rangle \quad (27)$$

$$B_{ia\sigma, jb\tau}(\omega) = \langle i_a | f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega) | j_b \rangle \quad (28)$$

Jusqu'à présent, la méthode TDDFT a été appliquée principalement dans l'approximation locale de densité adiabatique (ALDA), dans laquelle le potentiel d'échange corrélation (xc) est une fonctionnelle locale de la densité électronique. Pour beaucoup de propriétés, cette approximation mène aux résultats qui sont concurrentiels dans l'exactitude avec d'autres méthodes avancées.

TDDFT est programmée pour de nombreuses fonctionnelles. Les plus utilisées pour l'état fondamental donnent des résultats satisfaisants pour les états excités (B3LYP [21] et PBE [22]).

Ces dernières années, TDDFT s'est avérée comme un outil fiable pour le traitement théorique des spectres électroniques. Les travaux récents montrent une bonne performance pour beaucoup de systèmes [23-27].

TDDFT tient compte de la corrélation, donc ses résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec TDHF. Ils sont presque comparables à des calculs réalisés avec des fonctions d'onde sophistiquées. Contrairement à CIS et TDHF, qui donnent de

mauvais résultats pour les systèmes à couches ouvertes et pour la dissociation, TDDFT maintient la même forme pour ces systèmes [28,29].

Cependant, les résultats de TDDFT ne sont pas toujours cohérents. Les états à transfert de charge, ainsi que les états dits de Rydberg (excitation d'un électron d'une orbitale de valence "concentrée" vers une orbitale de Rydberg "diffuse") sont généralement très mal décrits. Ceci est dû au mauvais comportement asymptotique (à grande distance) des fonctionnelles usuelles. Des fonctionnelles avec correction asymptotique existent, mais elles ne sont pas encore employées dans les programmes les plus courants.

4. Bases utilisées

-Bases TZP [30]

Dans la base TZP, chaque OA est représentée respectivement par trois STO (orbitales de Slater) et augmentée d'une fonction de polarisation.

- Pseudopotentiels de Cœur [31]

Dans le même atome, les électrons ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont plus actifs.

Le formalisme de pseudopotentiel de cœur est basé sur l'approximation du cœur gelé. Lors de la formation des liaisons chimiques, il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels fictifs appelés pseudopotentiels et en ne traitant explicitement que les électrons de valence. Pratiquement, aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules ne sera perdue, car elles dépendent du comportement des électrons de valence.

Grâce à l'emploi du pseudopotentiel, le volume des calculs à effectuer sera réduit, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'un des avantages supplémentaires du pseudopotentiel est que les effets relativistes peuvent être pris en compte dans le pseudopotentiel lui-même.

- Bases pseudopotentielles

CEP-121G : Stevens/Basch/Krauss pseudopotentiel triple-split basis [32-34].

LANL2DZ: LANL2 est un potentiel de cœur effectif [35], incorporé dans la base double- ζ (Dz) dans Na-Bi [36-38].

SDD: D95V va jusqu'à Ar [35] et Stuttgart/Dresden pseudopotentiel (ECPs) pour le reste des éléments du tableau périodique.

5. Logiciels utilisés

Le programme Gaussian (G03) est idéal pour les systèmes à couches fermées. Plusieurs méthodes sont consignées dans ce logiciel. Celles dérivant du:

- Cadre Hartree Fock HF (RHF, UHF, ROHF...).
- Post HF (Möller-Plesset, CI, CASSCF).
- DFT : LDA, GGA et les fonctionnels hybrides.

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) développé depuis les années 70 par Baerends et collaborateurs [39-43] est constamment amélioré depuis. Ce logiciel est basé sur la méthode DFT et sur un processus de calcul itératif similaire à la procédure SCF. Il utilise une approche dite "fragmentée" de telle sorte que :

- Le système polyatomique est construit conceptuellement à partir de fragments qui peuvent être de simples atomes ou des éléments de taille plus importante comme des ligands, des groupes fonctionnels ou des molécules.
 - Les orbitales monoélectroniques moléculaires sont calculées comme combinaisons linéaires des orbitales de fragments.
 - L'énergie totale du système est la somme des énergies des fragments.

Le programme ADF dispose d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation et permet également d'implanter les effets relativistes au sein des calculs, soit par le biais d'une approche scalaire, soit par l'inclusion des termes de spin-orbit.

Les fonctionnelles locales (LDA) disponibles sont Xalpha et VWN [44].

Les fonctionnelles semi-locales (GGA) disponibles sont :

- Pour la partie échange : B88 [44], PW86 [45], PW91 [46]

- Pour la partie corrélation : P86 [44], PW91, LYP [47].

Depuis 2006, les méthodes hybrides de type B3LYP ou O3LYP sont fonctionnelles.

Les bases introduite dans ADF sont des orbitales de type Slater.

Les calculs à l'aide de ADF permettent la détermination des points suivants:

- Etats de transition
- Etats excités
- Chemins réactionnels
- Fréquences de vibrations des spectres I.R
- Effets de solvant
- Propriétés moléculaires observables issues des spectroscopies R.M.N, R.P.E...

6. Conclusion

Les perspectives offertes par la modélisation quantique ab-initio ou DFT permettent d'envisager à court terme un traitement quantique cohérent des systèmes complexes. Généralement, ces perspectives résultent d'un processus de fertilisation croisée entre les avancées dans le domaine de l'algorithmique et de l'accroissement des performances proprement informatiques (matériels, mémoires...).

Bibliographie

- [1] J.L Rivail. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, (Ed) CNRS (1994).
- [2] Pyykkop. , Chem. Rev, 88, p.563 (1988).
- [3] P. A. M., Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [4] P. Ring and P. Schuck, *The Nuclear Many-Body Problem* (Springer-Verlag 1980).
- [5] H. Sekino, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., 85, 976 (1986).
- [6] C. E. Dykstra, *Ab initio Calculations of the Structure and Properties of Molecules* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [7] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover, New York 1996).
- [8] E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, 997–1000 (1984).
- [9] E.K.U. Gross, C.A. Ullrich, U.J. Gossmann, *Density Functional Theory*, NATO ASI Series, Plenum, New York, pp. 149–171(1994).
- [10] R. van Leeuwen, Int. J. Mod. Phys. B 15, 1969 (2001).
- [11] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, Annu. Rev. Phys. Chem. 55, 427–455 (2004).
- [12] (a) P. Boulet, H. Chermette, C. A. Daul, F. Gilardoni, F. Rogemond, J. Weber, G. Zuber, J. Phys. Chem. A 105, 885 (2001); (b) P. Boulet, H. Chermette, J. Weber, Inorg. Chem. 40, 7032 (2001).
- [13] I. Ciofini, C. Adamo, J. Chem. Phys. A 105, 1086 (2001).
- [14] V. Cavillot, B. Champagne, Chem. Phys. Lett. 354, 449 (2002).
- [15] C. Adamo, V. Barone, Theor. Chem. Acc. 105, 169 (2000).
- [16] I.R. Farrell, J. van Slageren, S. Zalis, A. Vlcek, Inorg. Chim. Acta 315,44 (2001).
- [17] C. Jamorski Jödicke, H.P. Lüthi, J. Am. Chem. Soc. 125, 252 (2003).
- [18] G. D. Mahan and K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability* (Plenum, New York, 1990).
- [19] E. K. U. Gross and W. Kohn, *Advances in Quantum Chemistry*, 21, 255, (1990).
- [20] M.E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods: Part I*, World Scientific, Singapore, (1995).
- [21] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem., **98** 11623, (1994).

- [22] a-J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Erzenhof, J.Chem. Phys., 105, 9982, (1996).
- [23] K.S. David, A. Hemeryck, N. Tancrez, L. Toupet, J.A.G. Williams, I. Ledoux, J. Zyss, A. Boucekkine, J.P. Guegan, H.L. Bozec, O. Maury, J. Am. Chem. Soc. 128, 12243 (2006).
- [24] I. Ciofini, P.P. Laine, F. Bedioui, C. Adamo, J. Am. Chem. Soc. 126, 10763 (2004).
- [25] A.S. Tiwary, A.K. Mukherjee, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 859, 107, (2008).
- [26] T.-F. Miao, S. Li, J. Cai, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 855, 45 (2008).
- [27] L.-C. Xu, J. Li, S. Shi, K.-C. Zheng, L.-N. Ji, J. Mol. Struct.(THEOCHEM) 855, 77 (2008).
- [28] D. Maurice, M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. 100, 6131 (1996).
- [29] S. Hirata, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 302, 375 (1999).
- [30] J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930); 42, 33 (1930).
- [31] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall. Inc., New Jersey, (2000).
- [32] W.Stevens, H.Basch, and J. Krauss, J.Chem.Phys.81, 6026(1984).
- [33] W.Stevens, H.Basch, and P.G. Jasien, Can.J.Chem.70, 612 (1992).
- [34] T.R, Cundari and W.Stevens, J.Chem.Phys.98, 5555 (1993).
- [35] T.H.Dunning Jr, and P.J.Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed.H.F.SchaeferIII, Vol.3, 1-28 (Plenum, New-York, 1976).
- [36] P.J.Hay and W.R. Wadt, J.Chem.Phys.82, 270 (1985).
- [37] W.R. Wadt and P.J.Hay, J.Chem.Phys.82, 284 (1985).
- [38] P.J.Hay and W.R. Wadt, J.Chem.Phys.82, 299 (1985).
- [39] E. J. Baerends, D. E. Ellis, et P. Ros, Chem. Phys. 2, 41 (1973).
- [40] E. J. Baerends et P. Ros, Chem. Phys. 2, 52 (1973).
- [41] E. J. Baerends et P. Ros, Int. J. Quantum Chem. Symp. 12, 169 (1978).
- [42] E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, et W. Ravenek, Inorg. Chem. 29, 350 (1990).
- [43] E. J. Baerends et G. teVelde, J. Comp. Phys. 99, 84 (1992).
- [44] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [45] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [46] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 244 (1992).
- [47] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).

Chapitre II

Etude des atomes Zn, Te et leurs ions

1. Introduction

Le zinc est l'élément chimique de symbole Zn ($Z=30$). Son nom lui a été donné par l'alchimiste Paracelse. C'est un métal solide de couleur bleu-gris ; il appartient au groupe IIB et à la période 4.

Ce métal est principalement utilisé dans la construction et la galvanisation. Ce procédé consiste à déposer une mince couche de zinc sur la surface de l'acier pour le protéger de la corrosion. Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers) [1].

Il est également employé en agriculture, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. Zn est un oligo-élément indispensable à l'homme, c'est pour cette raison qu'il est très usité dans la synthèse des médicaments et des vitamines [2].

Le tellure, de symbole Te ($Z=52$), a été découvert par Franz Joseph Muller Von Reichstein (Roumanie) en 1782. L'étymologie du nom vient du latin « tellus » signifiant terre. Le tellure est un métalloïde argenté.

Il ne réagit ni avec l'eau ni avec l'acide chlorhydrique, mais il réagit avec l'acide nitrique. Il brûle dans l'air. Le tellure est un sous-produit du raffinage du cuivre et du plomb. Il améliore les qualités mécaniques du cuivre et de l'acier inoxydable [3]. Il colore le verre et les céramiques. Il est employé dans des dispositifs thermoélectriques et dans l'industrie du caoutchouc et des détonateurs.

Nous présentons dans ce chapitre une étude quantique des atomes Zn, Te et de leurs ions Zn^+ , Zn^{++} , Te^- et Te^{--} en déterminant leurs termes atomiques et leurs énergies totales.

Afin de réduire les temps de calcul, nous n'allons considérer que les électrons de valence puisque ce sont ces électrons qui déterminent, au moins qualitativement, le comportement chimique des éléments. Le traitement quantique sera alors appliqué seulement aux électrons de

valence en incluant les électrons de cœur sous forme de pseudopotentiel. Les paramètres de ce potentiel effectif sont ajustés de manière à reproduire les résultats des calculs atomiques relativistes sophistiqués [5].

2. Méthodes de calcul

Les calculs ont été effectués au niveau des méthodes RHF [6, 7, 8], MP2 [9], CASSCF [10], CCSD (T) [11], PBE1PBE [12] et B3LYP [13] avec les bases pseudo potentielles (LANL2DZ [14], CEP-121G [15-17], SDD [18]) rassemblées dans G03 [19]. Les mêmes calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel ADF07 [20] en utilisant les fonctionnelles : GGA-BP [21], GGA-PBE [22], GGA-BLYP [23] et la base de type Slater : TZP [24].

Les effets relativistes sont considérés partiellement et totalement dans le but d'apprécier leur influence.

3. Résultats et interprétations

3.1. Termes atomiques des atomes Zn, Te et de leurs ions

La description des états électroniques fait appel à des notions introduites au cours de l'étude des atomes.

Les configurations électroniques et les termes atomiques des atomes neutres Zn et Te et de leurs ions Zn^+ , Zn^{++} , Te^- et Te^{--} sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Termes atomiques des atomes Zn, Te et de leurs ions.

Atomes	Configuration électronique	Termes atomiques
Zn	$[18Ar] 3d^{10} 4s^2$	1S_0
Zn^+	$[18Ar] 3d^{10} 4s^1$	$^2S^1D^1P$
Zn^{++}	$[18Ar] 3d^{10} 4s^0$	$^1F^1D^1P^1S$
Te	$[36Kr]4d^{10}5s^2 5p^4$	$^3P^1D^1S$
Te^-	$[36Kr]4d^{10}5s^2 5p^5$	2P
Te^{--}	$[36Kr]4d^{10}5s^2 5p^6$	1S_0

Hund a proposé un ensemble de règles basées sur le simple fait que le terme d'interaction coulombienne décrivant la répulsion interélectronique est supérieur à l'interaction spin-orbite [25]. L'une de ces règles permet ainsi de prévoir le terme fondamental issu d'une configuration : c'est celui qui possède la plus grande multiplicité de spin. Lorsque plusieurs termes ont la même multiplicité de spin, le terme le plus stable sera celui qui a le plus grand M_l .

3.2. Energies totales des atomes et de leurs ions

Dans les tableaux 2 et 3, nous donnons les valeurs des énergies des atomes Zn, Te et de leurs ions calculés au moyen des méthodes du logiciel G03. L'examen des résultats portés dans ces tableaux montre que :

En utilisant la même méthode, les énergies totales des atomes augmentent selon l'ordre de base suivant : LANL2DZ > CEP-121G > SDD.

- L'atome Zn a l'énergie la plus stabilisante par rapport à ses ions : Zn^+ et Zn^{2+} .
- Pour l'atome Te et ses ions, l'énergie la plus stable correspond à celle de l'ion Te^- .
- Les énergies de Zn et de ses ions obtenus avec la base LANL2DZ diffèrent de façon significative par rapport à celles données par les bases CEP-121G et SDD. Pour Te et ses ions, l'énergie reste sensiblement la même en passant de la base LANL2DZ à CEP-121G, et SDD.
- La stabilité des atomes en fonction des résultats obtenus varie de façon croissante en passant de la méthode HF à B3LYP.
- L'ordre des énergies, en valeur algébrique, est :

$$\text{pour Zn : } E_{HF} > E_{CASSCF} > E_{MP2} > E_{PBE1PB} > E_{B3LYP}.$$

$$\text{pour Te : } E_{HF} > E_{MP2} > E_{CASSCF} > E_{PBE1PB} > E_{B3LYP}.$$

- Les énergies obtenues en tenant compte de la relativité complète sont plus stabilisantes que celles calculées par la relativité partielle.

Cette stabilisation est plus notable dans le cas de Zn et de ses ions.

Tableau2 : Energies totales de Zn et de ses ions données en u.a. Ces énergies sont calculées en tenant compte de la relativité partielle ou scalaire complète. NC : Non Convergent.

Méthodes	Avec la relativité partielle			Avec la relativité scalaire complète			
	Zn	Zn ⁺	Zn ⁺⁺	Zn	Zn ⁺	Zn ⁺⁺	
HF	LANL2DZ	-63.5206	-63.2350	-62.6375	-63.6197	-63.3347	-62.7378
	CEP-121G	-224.9504	-224.6660	-224.0493	-225.0590	-224.7750	-224.1589
	SDD	-225.9676	-225.6796	-225.0555	-226.0792	-225.7918	-225.1686
MP2	LANL2DZ	-63.7053	-63.3951	-62.7909	-63.8032	-63.4936	-62.8900
	CEP-121G	-225.4038	-225.0842	-224.0493	-225.5119	-225.1927	-224.5585
	SDD	-226.3216	-225.9962	-225.3522	-226.4312	-226.1064	-225.4636
CASSCF	LANL2DZ	-63.5355	NC	NC	-63.6348	NC	NC
CCSD(T)	LANL2DZ	-63.7054	-63.3824	-62.7769	-63.8036	-63.3824	-62.8763
	CEP-121G	-225.3665	-225.0374	-224.4050	-225.4747	-225.1460	-224.5143
	SDD	-226.3027	-225.9680	-225.3264	-226.4129	-226.0787	-225.4383
PBE1PBE	LANL2DZ	-65.4258	-65.0996	-64.4758	-65.5271	-65.2015	-64.5783
	CEP-121G	-226.0426	-225.7063	-225.0379	-226.1514	-225.8155	-225.4636
	SDD	-227.0654	-226.7250	-226.0503	-227.1759	-226.8362	-226.1627
B3LYP	LANL2DZ	-65.5958	-65.2589	-64.6263	-65.6972	-65.3609	-64.7289
	CEP-121G	-226.1263	-225.7775	-225.0951	-226.2350	-225.8866	-225.2050
	SDD	-227.1595	-226.1176	-226.1176	-227.2697	-226.9172	-226.2297

Tableau3 : Energies totales de Te et de ses ions données en u.a. Ces énergies sont calculées en tenant compte de la relativité partielle ou scalaire complète. NC : Non Convergent.

Méthode	Avec la relativité partielle			Avec la relativité scalaire complète			
	Te	Te ⁻	Te ⁻⁺	Te	Te ⁻	Te ⁻⁺	
HF	LANL2DZ	-7.7896	-7.8799	-7.6612	-7.7897	-7.8799	-7.6612
	CEP-121G	-7.7968	-7.8923	-7.7012	-7.7968	-7.8924	-7.7012
	SDD	-7.8007	-7.9074	-7.7545	-7.8008	-7.9075	-7.7546
MP2	LANL2DZ	-7.8041	-7.8906	-7.6766	-7.8042	-7.8906	-7.6767
	CEP-121G	-7.8111	-7.9055	-7.7226	-7.8112	-7.9055	-7.7226
	SDD	-7.8132	-7.9188	-7.7841	-7.8133	-7.9189	-7.7842
CASSCF	LANL2DZ	-7.8179	NC	NC	-7.8179	NC	NC
CCSD (T)	LANL2DZ	-7.8207	-7.8936	-7.6801	-7.8208	-7.8937	-7.6801
	CEP-121G	-7.8278	-7.9093	-7.7275	-7.8278	-7.9094	-7.7275
	SDD	-7.8295	-7.9223	-7.7914	-7.8296	-7.9224	-7.7915
PBE1PBE	LANL2DZ	-7.9605	-8.0778	-7.8960	-7.9605	-8.0778	-7.8961
	CEP-121G	-7.9688	-8.0907	-7.9359	-7.9689	-8.0907	-7.9359
	SDD	-7.9800	-8.1138	-7.9987	-7.9801	-8.1139	-7.9988
B3LYP	LANL2DZ	-7.9650	-8.0765	-7.8910	-7.9651	-8.0765	-7.8911
	CEP-121G	-7.9741	-8.0912	-7.9336	-7.9742	-8.0912	-7.9337
	SDD	-7.9871	-8.1182	-7.9987	-7.9872	-8.1183	-8.0050

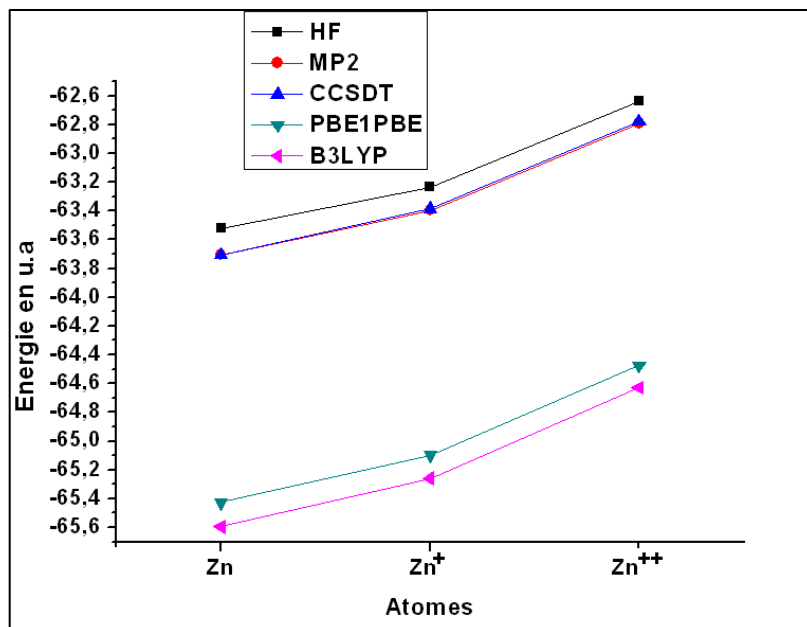


Figure1 : Variation des énergies de Zn et de ses ions en fonction des méthodes de calcul.

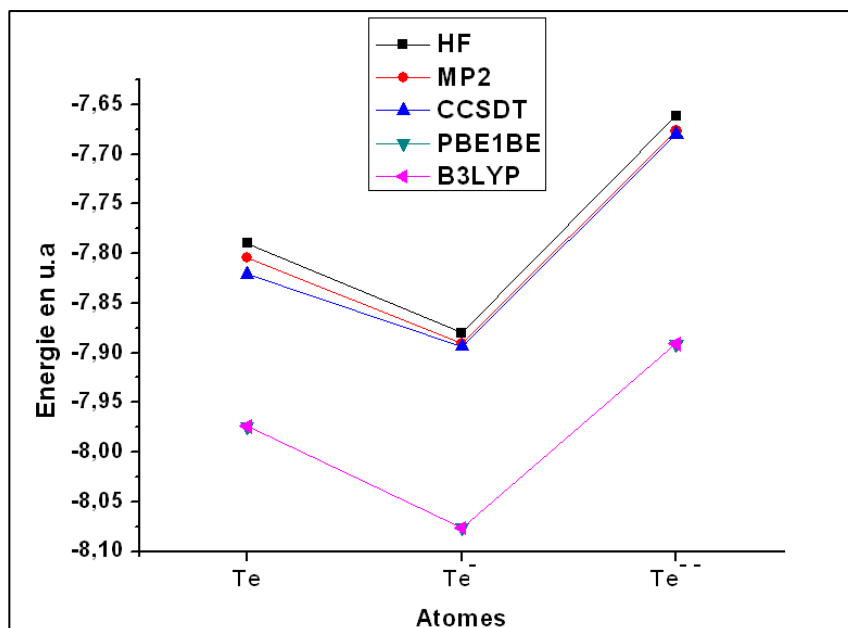


Figure2 : Variation des énergies de Te et de ses ions en fonction des méthodes de calcul.

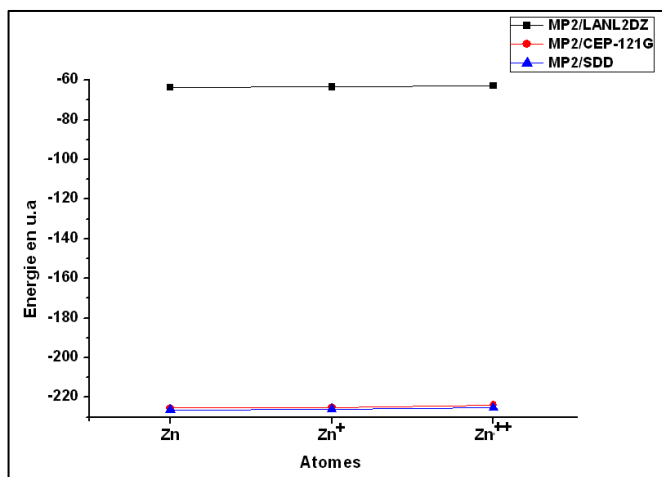


Figure 3: Influence des bases sur les énergies de Zn et de ses ions

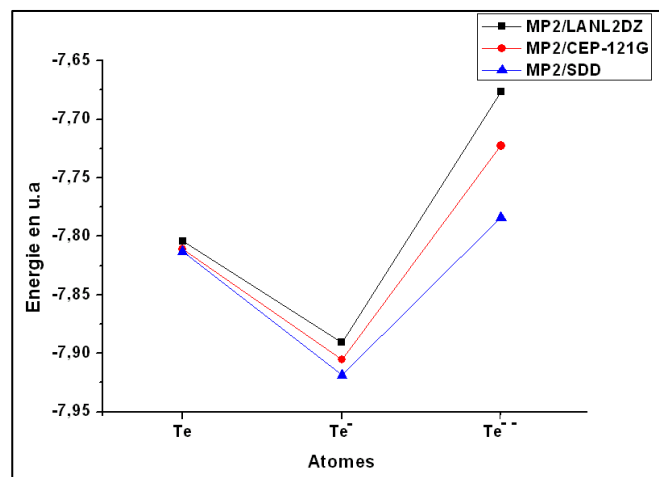


Figure 4: Influence des bases sur les énergies de Te et de ses ions

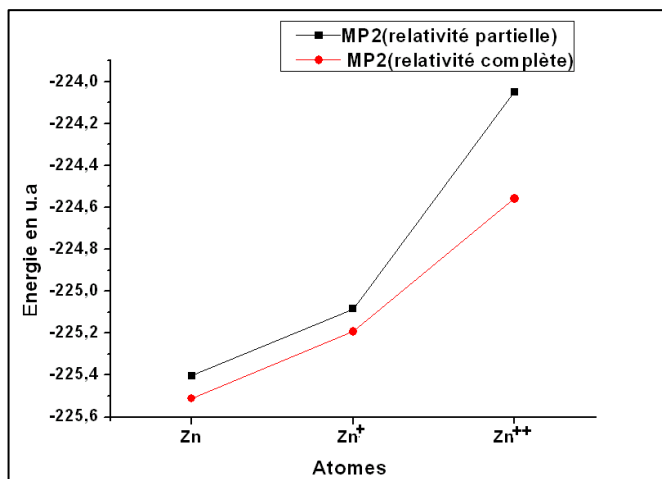


Figure 5: Influence de la relativité sur les énergies de Zn et de ses ions

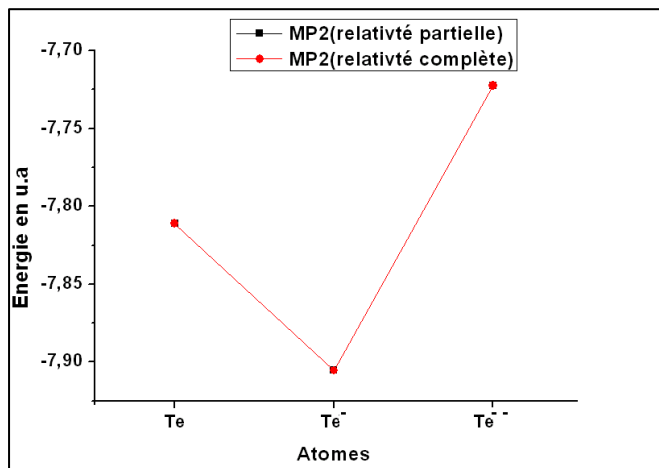


Figure 6: Influence de la relativité sur les énergies de Te et de ses ions.

Tableau 4 :

Energie totale en u.a. de Zn obtenue avec et sans les effets relativistes en utilisant ADF07.

Méthodes	Effets relativistes	
	Sans	Avec
GGA-BP/TZP	-71.3125	-72.0567
GGA-PBE/ TZP	-70.7735	-71.5080
GGA-BLYP/ TZP	-71.1249	-71.8673

Tableau 5 :

Energie totale en u.a. de Te obtenue avec et sans les effets relativistes en utilisant ADF07.

Méthodes	Effets relativistes	
	Sans	Avec
GGA-BP/TZP	-172.1094	-177.2877
GGA-PBE/ TZP	-170.9695	-176.0902
GGA-BLYP/ TZP	-171.5636	-176.7281

Les valeurs des énergies totales obtenues à l'aide du logiciel ADF07 sont rassemblées dans les tableaux 4 et 5. L'analyse de ces résultats nous indique que :

- la stabilité des atomes croît selon l'ordre suivant :

$$E_{GGA-PBE} > E_{GGA-BLYP} > E_{GGA-BP}$$

- Les énergies calculées en introduisant la relativité sont incontestablement plus basses que celles calculées sans ces effets. On remarque une différence de 0.744 u.a. entre les énergies calculées pour l'atome Zn au niveau de la méthode GGA-BP et 0.7345 u.a avec la méthode GGA-PBE et 0.7424 u.a en utilisant GGA-BLYP. Pour Te la différence entre les énergies calculées est d'environ de 5u.a.

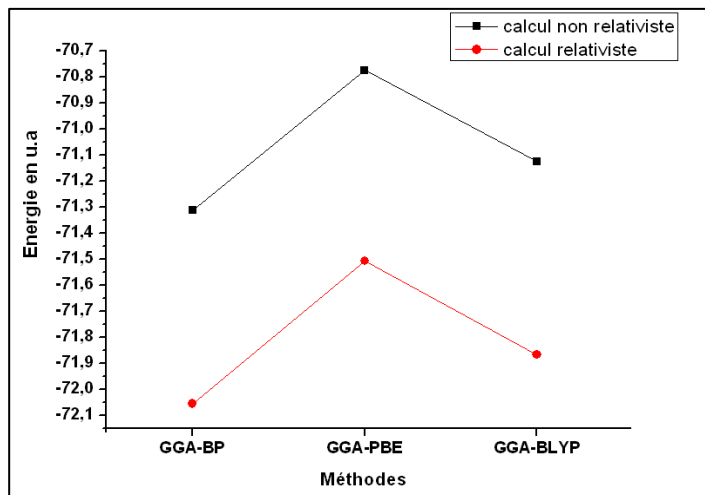


Figure 7: Influence de la relativité sur les énergies de l'atome Zn

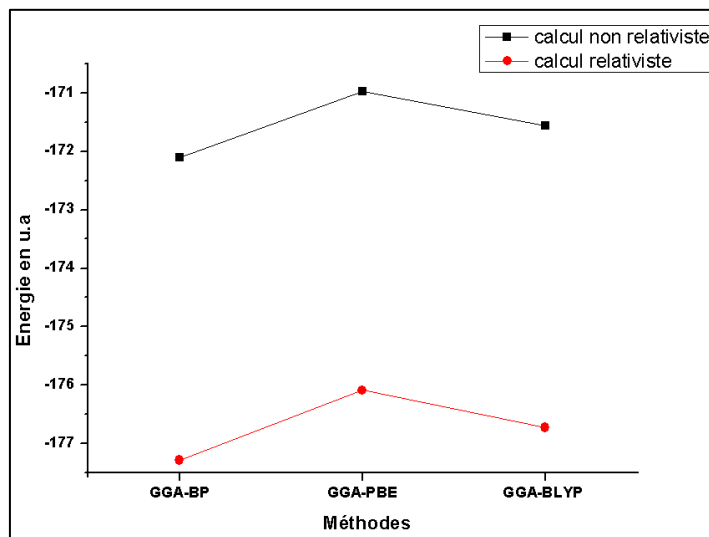


Figure 8: Influence de la relativité sur les énergies de l'atome Te

4. Conclusion :

L'étude des atomes que nous venons de développer à l'aide des deux logiciels G03 et ADF07, montre que les effets relativistes entraînent une stabilisation supplémentaire des atomes et des ions. L'introduction de ces effets permet la séparation entre les régions de cœur et de valence notamment pour Zn qui est un métal de transition.

L'atome de zinc a l'énergie la plus stabilisante par rapport à ses ions respectifs Zn^+ et Zn^{2+} . Pour le tellure, l'énergie la plus stabilisante revient à l'ion Te^- par rapport à Te et Te^{2-} .

Les énergies calculées en introduisant la relativité partielle via les bases pseudo potentielles sont proches de celles calculées en tenant compte de la relativité complète. Toutefois, les énergies obtenues sans introduire les effets relativistes à l'aide du logiciel ADF, diffèrent considérablement de celles calculées en tenant compte de la relativité totale car la base utilisée est de type Slater laquelle ne tient pas compte des effets relativistes.

Bibliographie

- [1] British Standards Institution intitulée : ‘Commentaire sur la corrosion aux contacts bimétalliques et sa réduction’ PD6484 (1979).
- [2] INERIS – « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques »DRC-01-25590-00DF259.doc, Version N°2-(2mars 2005)
- [3] Sylvie Delpech - Atelier bilan GEDEPEON Paris – (6,7 Décembre 2005)
- [4] G.K. Woodgate,"Elementary Atomic Structure". McGraw Company, New York, (1970).
- [5] Dolg M, Modern methods and algorithms of quantum chemistry, Grotendorst J, NIC, John Neumann institute for computing Julich (2000)
- [6] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, (1928).
- [7] V. Fock, Z. Physik, 61, 126, (1930).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev., 35, 210, (1930).
- [9] C. Møller, M.S. Plesset, Phys. Rev., 46, 618, (1934); J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, Int. J. Quant. Chem. Symp., 10, 1, (1976).
- [10] B. Roos, Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry -II, Lawley, K.P., Ed. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, p 399, (1987).
- [11] R.J. Bartlett, “Modern Electronic Structure Theory”, (ed. D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore) 2, 1047-1131 (1995).
- [12] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem.,98, 11623, (1994).
- [13] a-J.P. Perdew, A.D. Burke, M. Erzenhof, J.Chem. Phys., 105, 9982, (1996).
- [14] P.J. Hay and W.R. Wadt, J.Chem.Phys.82, 270 (1985).
- [15] W.Stevens, H.Basch, and J. Krauss, J.Chem.Phys.81, 6026(1984).
- [16] W.Stevens, H.Basch, and P.G. Jasien, Can.J.Chem.70, 612 (1992).
- [17] T.R, Cundari and W.Stevens, J.Chem.Phys.98, 5555 (1993).
- [18] T.H.Dunning Jr, and P.J.Hay, in Modern Theoretical Chemistry, Ed.H.F.SchaeferIII, Vol.3, 1-28, (Plenum, New-York, 1976).
- [19] Gaussian 03, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R.

- Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [20] G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler, *J. Comp. Chem* 22, 931 (2001).
- [21] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [22] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 116, 5933 (2002).
- [23] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [24] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930); 42, 33 (1930).
- [25] G. K. Woodgate, "*Elementary Atomic Structure*". McGraw Compagny, New York (1970).

Chapitre III

Etude des ions ZnTe^+ et ZnTe^-

1. Introduction

Les propriétés optiques des matériaux continueront à constituer une recherche prometteuse tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental [1-5]. Parmi ces matériaux, citons le système ZnTe , qui présente des propriétés optoélectroniques très intéressantes [6-9]. Les systèmes ZnTe^+ et ZnTe^- sont les ions de ZnTe . Ils n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude théorique antérieure à la notre.

ZnTe^+ et ZnTe^- seraient un test essentiel pour l'évaluation des méthodologies théoriques car ils peuvent être étudiés à des niveaux élevés. De plus, des calculs avec une grande précision, fournissent des valeurs efficaces en l'absence des données expérimentales sur ces systèmes.

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés structurales et énergétiques des ions ZnTe^+ et ZnTe^- . La détermination de leurs énergies servira par la suite au calcul des affinités électroniques et des potentiels d'ionisation du système ZnTe .

2. Méthodes de calcul

Les calculs de ZnTe^+ et ZnTe^- ont été effectués au moyen des méthodes à couches ouvertes et des bases décrites dans le chapitre I, à l'aide du logiciel G03 [10], avec l'introduction partielle et complète des effets relativistes.

Comme nous ne disposons pas de valeurs expérimentales pour ces systèmes, nous avons considéré la méthode CCSD(T) [11] comme référence.

3. Résultats et discussion

Les résultats seront présentés en deux parties : la première sera consacrée à l'étude du cation ZnTe^+ et la deuxième portera sur l'anion ZnTe^- . Les énergies de dissociation des deux systèmes seront calculées.

3.1 Etude de l'ion $ZnTe^+$

La distance interatomique (r_e), l'énergie totale (E_T), le moment dipolaire (μ), les charges de Mulliken et la fréquence de vibration ($\bar{\nu}_e$) du cation $ZnTe^+$ sont portés dans les tableaux 6 et 7. Les calculs ont été faits en tenant compte de la relativité partielle (tableau 6), et de la relativité complète (tableau 7).

L'examen des résultats de ces tableaux appelle les commentaires suivants :

Distance internucléaire:

- Avec toutes les méthodes précitées, le passage de la base LANL2DZ à celle de CEP-121G, puis à celle de SDD, entraîne une diminution de la distance internucléaire r_e .
- Les distances calculées en tenant en compte de la relativité partielle sont inférieures à celles obtenues en introduisant la relativité complète.
- Les distances internucléaires obtenues au niveau de la méthode B3LYP avec les bases susmentionnées, sont en bon accord avec ceux données par la méthode CCSD (T) considérée comme méthode de référence. La méthode B3LYP /LANL2DZ présente le meilleur accord, car la distance fournie par cette dernière est seulement de 0.004Å supérieure à celle correspondante à la méthode CCSD(T)/ LANL2DZ.
- La méthode HF surestime la longueur de liaison à l'équilibre r_e (environ de 0.087Å avec LANL2DZ, 0.101Å avec CEP-121G et 0.059Å avec la base SDD). Inversement les valeurs de r_e calculées au niveau MP2 et PBE1PBE, sont sousestimées par rapport à celles obtenues avec CCSD(T).
 - Le classement des distances dans l'ordre décroissant est :

$$r_{UHF} > r_{UCCSD(T)} > r_{UB3LYP} > r_{UPBE1PBE} > r_{UMP2}$$

Fréquence de vibration

- Avec toutes les méthodes susnommées, la fréquence de vibration fondamentale augmente dans l'ordre : $\bar{\nu}_e$ (LANL2DZ) < $\bar{\nu}_e$ (CEP-121G) < $\bar{\nu}_e$ (SDD).
- La méthode B3LYP avec les bases LANL2DZ et CEP-121G, donne des résultats très proches de ceux obtenus au niveau CCSD(T). Les déviations $\Delta\nu_e$ sont de l'ordre de 2cm^{-1} et de 4.172cm^{-1} .
- La valeur de $\bar{\nu}_e$ calculée avec la méthode PBE1PBE/SDD est de 6.64cm^{-1} supérieure à la valeur fournie par CCSD(T)/SDD.
- Les calculs HF avec les bases SDD, LANL2DZ et CEP-121G sousestiment rationnellement la fréquence de vibration fondamentale de $ZnTe^+$. Les écarts sont respectivement de l'ordre de 52cm^{-1} , 56cm^{-1} et 61cm^{-1} , alors qu'au niveau UMP2, la valeur de $\bar{\nu}_e$ est plus élevée que celle donnée par la méthode CCSD(T).
- Les résultats montrent que :

$$\bar{\nu}_{UMP2} > \bar{\nu}_{UPBE1PBE} > \bar{\nu}_{UCCSD(T)} > \bar{\nu}_{UB3LYP} > \bar{\nu}_{UHF}.$$

Charges de Mulliken et moment dipolaire

- L'atome de zinc et l'atome de tellure portent des charges positives. Néanmoins, la charge du zinc est supérieure à celle du tellure ceci est dû au retranchement d'un électron de la HOMO de $ZnTe$ pour la formation de $ZnTe^+$.
- Le moment dipolaire augmente dans l'ordre de base suivant : $\mu_{CEP-121G} > \mu_{SDD} > \mu_{LANL2DZ}$.
- Les valeurs du moment dipolaire calculées avec une prise en charge de la relativité complète sont supérieures à celles obtenues en tenant compte de la relativité partielle.
- Les résultats montrent que : $\mu_{MP2} > \mu_{CCSD(T)} > \mu_{UHF} > \mu_{PBE1PBE} > \mu_{B3LYP}$.
- Le meilleur accord est obtenu avec la méthode HF, en référence aux résultats de la CCSD(T).

Tableau 6: distance interatomique (r_e), énergie totale (E_T), moment dipolaire (μ), charges de Mulliken (q_x) et fréquence de vibration fondamentale ($\bar{\nu}_e$) du cation $ZnTe^+$ évalués en tenant compte de la relativité partielle

Méthodes	Bases	r_e (Å)	E_T (u.a.)	μ (Debye)	q_x		$\bar{\nu}_e$ (cm ⁻¹)
					Zn	Te	
UHF	LANL2DZ	2.712	-71.1099	6.501	0.748	0.252	130.6
	CEP-121G	2.610	-232.5532	5.991	0.638	0.362	156.4
	SDD	2.542	-233.5746	6.279	0.600	0.400	179.0
UMP2	LANL2DZ	2.537	-71.2995	6.869	0.752	0.248	237.0
	CEP-121G	2.449	-233.0076	6.305	0.585	0.415	282.2
	SDD	2.434	-233.9296	6.413	0.569	0.431	284.8
UCCSD (T)	LANL2DZ	2.624	-71.3022	6.714	0.748	0.252	187.0
	CEP-121G	2.516	-232.9780	6.237	0.609	0.391	218.2
	SDD	2.483	-233.9178	6.424	0.584	0.416	230.8
UPBE1PBE	LANL2DZ	2.584	-73.1777	6.401	0.752	0.248	203.5
	CEP-121G	2.494	-233.8038	5.106	0.573	0.427	229.7
	SDD	2.464	-234.8357	5.205	0.581	0.419	237.5
UB3LYP	LANL2DZ	2.620	-73.3376	5.958	0.733	0.267	188.9
	CEP-121G	2.523	-233.8772	4.630	0.563	0.437	213.9
	SDD	2.488	-234.9203	4.781	0.590	0.410	222.6

Tableau 7: distance interatomique (r_e), énergie totale (E_T), moment dipolaire (μ), charges de Mulliken (q_x) et fréquence de vibration fondamentale ($\bar{\nu}_e$) du cation $ZnTe^+$ évalués en tenant compte de la relativité complète.

Méthodes	Bases	r_e (Å)	E_T (u.a.)	μ (Debye)	q_x		$\bar{\nu}_e$ (cm ⁻¹)
					Zn	Te	
UHF	LANL2DZ	2.713	-71.2099	6.563	0.750	0.250	130.0
	CEP-121G	2.618	-232.6621	6.053	0.640	0.340	156.0
	SDD	2.544	-233.6872	6.467	0.602	0.398	177.9
UMP2	LANL2DZ	2.538	-71.3988	6.933	0.754	0.246	236.7
	CEP-121G	2.449	-233.1208	6.370	0.587	0.413	282.0
	SDD	2.436	-234.0461	6.486	0.571	0.429	284.8
UCCSD (T)	LANL2DZ	2.625	-71.4007	6.729	0.750	0.250	186.7
	CEP-121G	2.517	-232.6612	6.253	0.610	0.390	218.0
	SDD	2.484	-233.6612	6.448	0.586	0.414	230.5
UPBE1PBE	LANL2DZ	2.585	-73.2797	6.472	0.754	0.246	203.4
	CEP-121G	2.496	-233.9149	5.175	0.575	0.425	229.3
	SDD	2.466	-234.9499	5.282	0.583	0.417	237.2
UB3LYP	LANL2DZ	2.621	-73.4394	6.027	0.735	0.265	188.1
	CEP-121G	2.524	-233.9872	4.698	0.565	0.435	213.8
	SDD	2.490	-235.0331	4.858	0.592	0.408	222.2

Energies de la HOMO et de la LUMO

La valeur du gap énergétique calculée (tableau 8) par les méthodes HF, diffère de celles calculées par les méthodes de la DFT. Pour les méthodes PBE1PBE, B3LYP et MP2, le passage de la base LANL2DZ à SDD est accompagné d'un accroissement du gap énergétique (figure 9). Les résultats obtenus au niveau CCSD(T) et HF affirment que le gap augmente suivant l'ordre de bases: LANL2DZ, SDD, CEP-121G.

La HOMO et la LUMO de $ZnTe$ sont représentées dans la Figure 10.

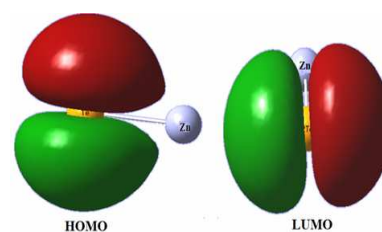
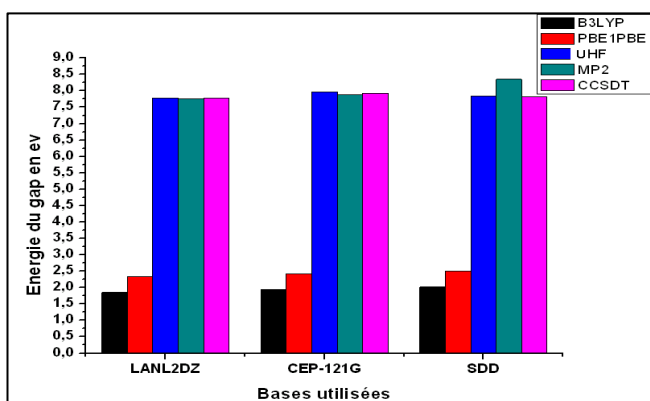


Figure 10 : HOMO et LUMO de $ZnTe^+$

Figure 9 : Variation de l'énergie du gap de $ZnTe^+$ en fonction des méthodes et des bases

Tableau 8: énergies des orbitales HOMO et LUMO et gap énergétique $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ du cation $ZnTe^+$.

Méthodes	Bases	HOMO (u.a.)	LUMO (u.a.)	ΔE (eV)
UHF	LANL2DZ	-0.531	-0.245	7.783
	CEP-121G	-0.527	-0.234	7.973
	SDD	-0.531	-0.243	7.837
UMP2	LANL2DZ	-0.531	-0.246	7.755
	CEP-121G	-0.527	-0.237	7.891
	SDD	-0.531	-0.224	8.354
UCCSD (T)	LANL2DZ	-0.531	-0.245	7.783
	CEP-121G	-0.527	-0.236	7.919
	SDD	-0.531	-0.244	7.810
UPBE1PBE	LANL2DZ	-0.442	-0.356	2.340
	CEP-121G	-0.445	-0.356	2.422
	SDD	-0.454	-0.362	2.503
UB3LYP	LANL2DZ	-0.435	-0.367	1.850
	CEP-121G	-0.439	-0.368	1.932
	SDD	-0.449	-0.375	2.014

3.2 Etude de l'ion $ZnTe^-$

La distance interatomique (r_e), l'énergie totale (E_T), le moment dipolaire (μ), les charges de Mulliken et la fréquence de vibration ($\bar{\nu}_e$) de l'anion $ZnTe^-$ sont rassemblées dans les tableaux 9 et 10. Les calculs ont été faits en tenant compte de la relativité partielle (tableau 9) et de la relativité complète (tableau 10).

L'analyse des deux tableaux conduit aux constatations suivantes :

Distance internucléaire:

- Le passage de la base LANL2DZ à SDD est accompagné d'une diminution de la distance internucléaire $r_e(ZnTe^-)$.
- Les distances calculées en tenant en compte la relativité partielle (tableau 9) paraissent légèrement inférieures à celles obtenues en introduisant la relativité complète (tableau 10).
- Les méthodes PBE1PBE/LANL2DZ et HF/LANL2DZ donnent des résultats en bon accord avec ceux donnés par la méthode CCSD(T) avec la même base, l'écart est de l'ordre $\pm 0.004 \text{ \AA}$. Avec les bases CEP-121G et SDD, la méthode PBE1PBE présente un excellent accord comparativement à la méthode CCSD(T)
- Les résultats obtenus au niveau B3LYP sont supérieurs aux distances correspondantes à la méthode CCSD(T).
- La méthode MP2 sousestime la distance à l'équilibre r_e (environ 0.046 \AA avec LANL2DZ, 0.0341 avec CEP-121G et 0.030 avec la base SDD).
- Le classement des distances est donné dans l'ordre décroissant :
avec LANL2DZ: $r_{UB3LYP} > r_{UPBE1PBE} > r_{UCCSD(T)} > r_{UHF} > r_{UMP2}$
avec les bases CEP-121G et SDD :

$$r_{UB3LYP} > r_{UHF} > r_{UPBE1PBE} > r_{UCCSD(T)} > r_{UMP2}$$

Fréquence de vibration

- La fréquence de vibration croît, indépendamment de méthodes utilisées, selon l'ordre de bases suivant : LANL2DZ, CEP-121G et SDD.

- En tenant compte de la relativité complète (tableau 10), nous remarquons que les valeurs de fréquences obtenues sont supérieures à celles calculées en considérant la relativité partielle (tableau 9).
- La méthode PBE1PBE avec LANL2DZ, CEP-121G et SDD donne d'excellents résultats. Les déviations sont de l'ordre de -2cm^{-1} , 2.79cm^{-1} et 9.90cm^{-1} par rapport aux valeurs obtenues au niveau CCSD(T).
- La méthode HF avec les bases précitées sous-estiment la fréquence de vibration fondamentale de $ZnTe^-$. Les écarts sont respectivement de l'ordre de 10cm^{-1} , 18cm^{-1} et 11.82cm^{-1} . Par rapport à HF ; B3LYP donne des fréquences avec des écarts plus élevés vis-à-vis de CCSD(T).
- MP2 surestime la valeur ν_e par rapport à celle donnée par la méthode CCSD(T).
- Les fréquences de vibration dans l'ordre décroissant sont :

- avec LANL2DZ:

$$\bar{\nu}_{UMP2} > \bar{\nu}_{UPBE1PBE} > \bar{\nu}_{UCCSD(T)} > \bar{\nu}_{UB3LYP} > \bar{\nu}_{UHF}$$

-avec les bases CEP-121G et SDD :

$$\bar{\nu}_{UMP2} > \bar{\nu}_{UCCSD(T)} > \bar{\nu}_{UPBE1PBE} > \bar{\nu}_{UB3LYP} > \bar{\nu}_{UHF}$$

Charge de Mulliken et moment dipolaire

- L'atome de zinc et l'atome de tellure sont chargés négativement. L'électron est beaucoup plus localisé sur le centre Te.
- Le moment dipolaire augmente dans l'ordre de base suivant : LANL2DZ, CEP-121G, SDD
- Les valeurs du moment dipolaire calculées en introduisant la relativité complète sont inférieures à celles obtenues en tenant compte de la relativité partielle. Un bon accord est obtenu avec la méthode HF.
- Selon la base utilisée, le moment dipolaire varie dans le sens :

avec LANL2DZ et CEP-121G :

$$\mu_{CCSD(T)} > \mu_{UHF} > \mu_{MP2} > \mu_{PBE1PBE} > \mu_{B3LYP}$$

avec SDD : $\mu_{CCSD(T)} > \mu_{UHF} > \mu_{MP2} > \mu_{B3LYP} > \mu_{PBE1PBE}$

Tableau 9: Distance interatomique (r_e), énergie totale (E_T), moment dipolaire (μ), charges de Mulliken et fréquence de vibration fondamentale ($\bar{\nu}_e$) de l'anion $ZnTe^-$ évalués en tenant compte de la relativité partielle.

Méthodes	Bases	r_e (Å)	E_T (u.a.)	μ (Debye)	q_x		$\bar{\nu}_e$ (cm ⁻¹)
					Zn	Te	
UHF	LANL2DZ	2.583	-71.4255	1.924	-0.229	-0.771	177.9
	CEP-121G	2.541	-232.8661	1.992	-0.268	-0.732	196.6
	SDD	2.504	-233.9005	2.300	-0.302	-0.698	216.1
UMP2	LANL2DZ	2.541	-71.6320	1.908	-0.234	-0.766	215.7
	CEP-121G	2.467	-233.3452	1.861	-0.296	-0.704	233.0
	SDD	2.442	-234.2837	2.122	-0.331	-0.669	243.5
UCCSD (T)	LANL2DZ	2.588	-71.6346	1.877	-0.229	-0.771	187.9
	CEP-121G	2.501	-233.3127	1.882	-0.282	-0.718	214.4
	SDD	2.472	-234.2707	2.165	-0.317	-0.683	228.2
UPBE1PBE	LANL2DZ	2.591	-73.5471	1.072	-0.260	-0.740	190.2
	CEP-121G	2.512	-234.1755	1.057	-0.320	-0.680	211.7
	SDD	2.488	-235.2208	1.381	-0.310	-0.690	218.4
UB3LYP	LANL2DZ	2.649	-73.7071	0.793	-0.274	-0.726	165.3
	CEP-121G	2.558	-234.2503	0.888	-0.310	-0.690	186.1
	SDD	2.528	-235.3087	1.410	-0.269	-0.731	193.6

Tableau 10: Distance interatomique (r_e), l'énergie totale (E_T), moment dipolaire (μ), charges de Mulliken et fréquence de vibration fondamentale ($\bar{\nu}_e$) de l'anion $ZnTe^-$ évalués en tenant compte de la relativité complète.

Méthodes	Bases	r_e (Å)	E_T (u.a.)	μ (Debye)	q_x		$\bar{\nu}_e$ (cm ⁻¹)
					Zn	Te	
UHF	LANL2DZ	2.584	-71.5248	1.891	-0.227	-0.773	178.2
	CEP-121G	2.542	-232.9754	1.951	-0.267	-0.733	196.4
	SDD	2.505	-234.0138	2.261	-0.300	-0.700	216.1
UMP2	LANL2DZ	2.541	-71.7307	1.874	-0.232	-0.768	215.8
	CEP-121G	2.468	-233.4562	1.820	-0.295	-0.705	233.1
	SDD	2.444	-234.3975	2.085	-0.330	-0.670	243.1
UCCSD (T)	LANL2DZ	2.588	-71.5248	1.891	-0.227	-0.773	188.2
	CEP-121G	2.502	-232.9752	1.888	-0.281	-0.719	214.4
	SDD	2.473	-234.0137	2.175	-0.315	-0.685	227.9
UPBE1PBE	LANL2DZ	2.592	-73.6486	1.036	-0.259	-0.741	190.2
	CEP-121G	2.513	-234.2857	1.014	-0.319	-0.681	211.6
	SDD	2.489	-235.3348	1.340	-0.308	-0.692	218.0
UB3LYP	LANL2DZ	2.649	-73.8087	0.755	-0.273	-0.727	165.5
	CEP-121G	2.559	-234.3593	0.846	-0.309	-0.691	186.1
	SDD	2.530	-235.4199	1.371	-0.267	-0.733	193.4

Energies de la HOMO et la LUMO

Avec toutes les méthodes, l'augmentation du gap énergétique (tableau 11 et figure 11) varie selon l'ordre de bases : SDD, LANL2DZ, CEP-121G.

La HOMO et la LUMO de $ZnTe^-$ sont représentées dans la figure 12

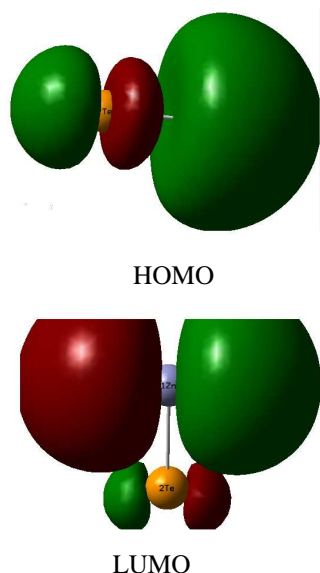


Figure 12 : HOMO et LUMO de $ZnTe^-$

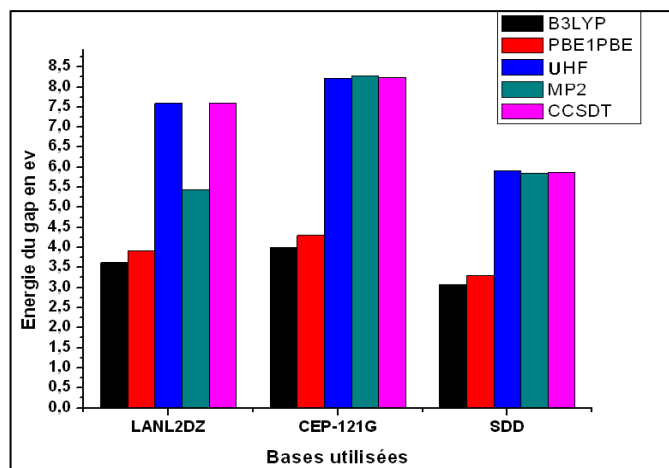


Figure 11 : Variation de l'énergie du gap de $ZnTe^-$

Tableau 11: Les énergies des orbitales HOMO et LUMO et le gap énergétique $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ de l'anion $ZnTe^-$.

Méthodes	Bases	HOMO (u.a.)	LUMO (u.a.)	ΔE (eV)
UHF	LANL2DZ	-0.089	0.190	7.592
	CEP-121G	-0.091	0.211	8.217
	SDD	-0.100	0.117	5.905
UMP2	LANL2DZ	-0.009	0.191	5.442
	CEP-121G	-0.091	0.213	8.272
	SDD	-0.098	0.117	5.850
UCCSD (T)	LANL2DZ	-0.089	0.190	7.592
	CEP-121G	-0.091	0.212	8.245
	SDD	-0.099	0.117	5.878
UPBE1PBE	LANL2DZ	-0.016	0.128	3.918
	CEP-121G	-0.018	0.140	4.299
	SDD	-0.027	0.094	3.293
UB3LYP	LANL2DZ	-0.008	0.125	3.619
	CEP-121G	-0.010	0.137	4.000
	SDD	-0.021	0.092	3.075

Courbes de surfaces d'énergie potentielle des ions de ZnTe

L'analyse des courbes de surface d'énergie potentielle (figure 13 et figure 14) des deux systèmes ZnTe^+ et ZnTe^- montre que l'ordre de stabilité croît pour ZnTe^+ et ZnTe^- de façon similaire en passant de la méthode HF à B3LYP.

La méthode B3LYP conduit à une énergie plus stabilisante pour les deux ions.

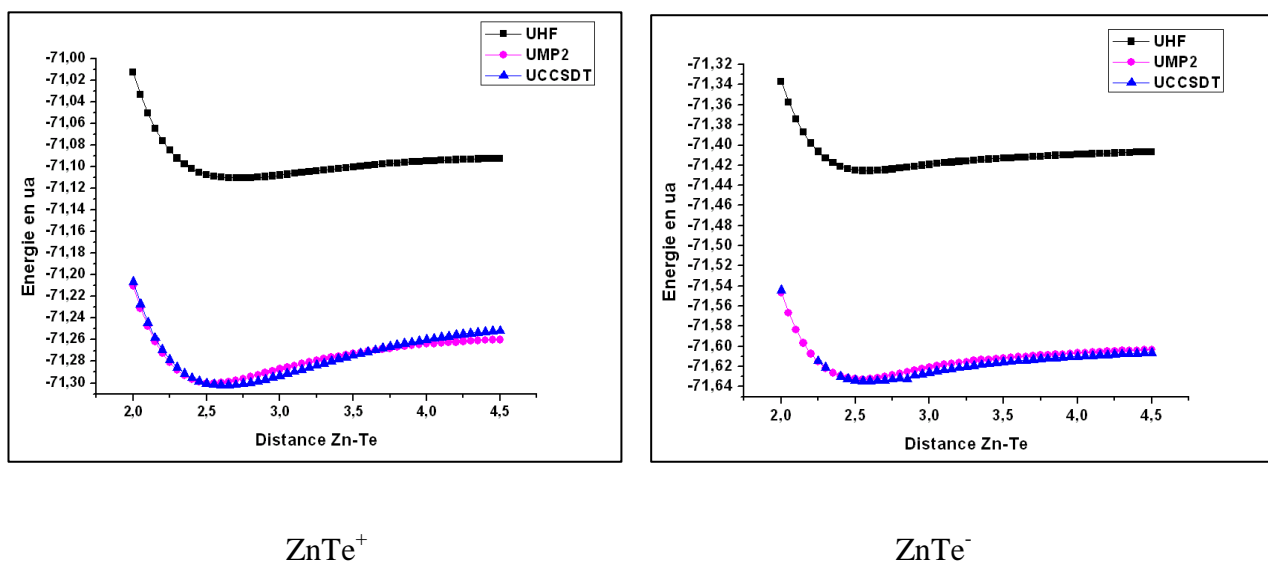


Figure 13 : SEP obtenues avec les méthodes UHF, UMP2 et UCCSD (T)/LANL2DZ

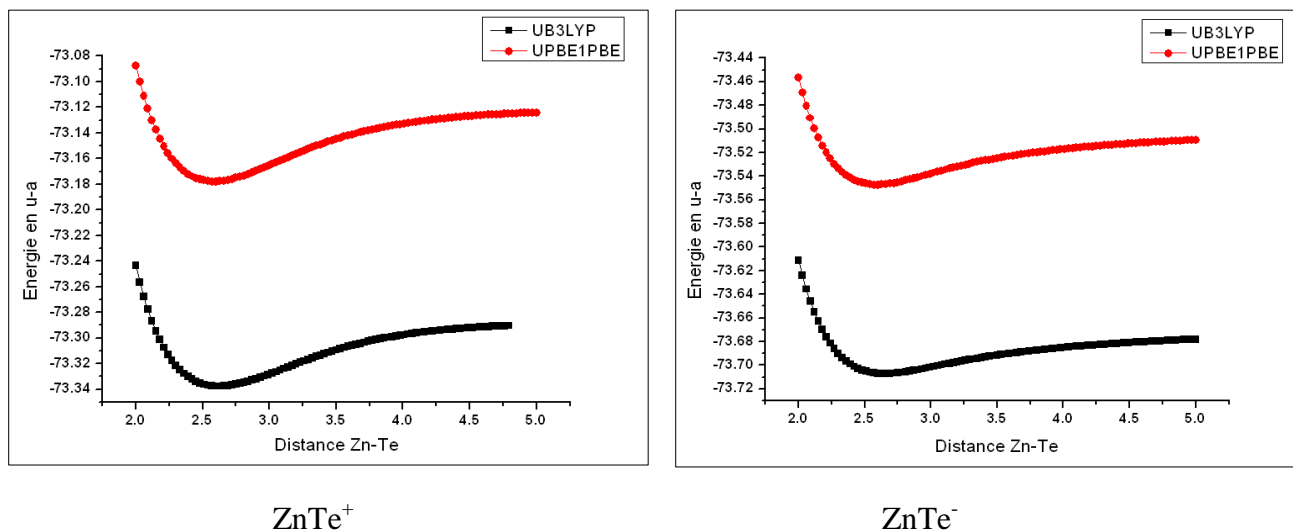
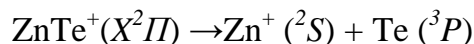


Figure 14 : SEP obtenues avec les méthodes DFT/LANL2DZ

3.3 Energie de dissociation de $ZnTe^+$



Le tableau 12 représente l'énergie totale de $ZnTe^+$ et la somme des énergies des atomes évaluées avec différentes méthodes et l'énergie de dissociation.

Tableau 12 : Energie totale de $ZnTe^+$ et somme des énergies des atomes, évaluées avec différentes méthodes, sont données en u.a. L'énergie de dissociation est donnée en eV. Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport aux valeurs de la méthode de référence.

Méthodes		E_T	$\Sigma E_T(\text{atomes})$	D_e	
UHF	LANL2DZ	-71.1099	-71.0246	2.32	(0.456)
	CEP-121G	-232.5532	-232.4628	2.46	(0.61)
	SDD	-233.5746	-233.4803	2.57	(0.7)
UMP2	LANL2DZ	-71.2995	-71.1992	2.73	(0.046)
	CEP-121G	-233.0076	-232.8953	3.06	(0.009)
	SDD	-233.9296	-233.8094	3.27	(0.004)
UCCSD(T)	LANL2DZ	-71.3022	-71.2031	2.776	
	CEP-121G	-232.9780	-232.8652	3.069	
	SDD	-233.9178	-233.7975	3.274	
UPBE1PBE	LANL2DZ	-73.1777	-73,0601	3.20	(-0.424)
	CEP-121G	-233.8038	-233.6751	3.50	(-0.431)
	SDD	-234.8357	-234.705	3.56	(-0.286)
UB3LYP	LANL2DZ	-73.3376	-73.233	2.85	(0.196)
	CEP-121G	-233.8772	-233.7516	3.42	(0.351)
	SDD	-234.9203	-234.1047	22.19	(-18.916)

L'examen des résultats de ce tableau montre que l'énergie de dissociation augmente suivant l'ordre des bases : LANL2DZ, CEP-121G, SDD et pour les méthodes dans le sens UHF, UMP2, UBE1PBE et UB3LYP.

Avec les deux bases LANL2DZ et CEP-121G, l'énergie de dissociation croît en passant de la méthode UHF à UMP2 à UCCSD(T) à UB3LYP à UPBE1PBE.

La méthode UMP2 avec les bases utilisées, et plus particulièrement avec la base SDD, donne des résultats en excellent accord avec ceux obtenus par UCCSD(T) (0.003ev), contrairement à UHF, dont les résultats présentent des déviations importantes par rapport à ceux correspondant à UCCSD(T).

La valeur d'énergie de dissociation obtenue au moyen de la méthode UB3LYP /SDD paraît aberrante par rapport à celle fournie par UCCSD(T)/SDD, car elle est très élevée (l'écart est de l'ordre de -18.92ev).

3.4 Energie de dissociation de $ZnTe^-$

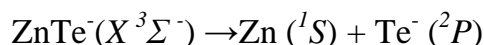


Tableau 13 : Energie totale de $ZnTe^-$ et la somme des énergies des atomes, évaluées avec différentes méthodes, en u.a. énergie de dissociation en eV. Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport aux valeurs de la méthode de référence.

Méthodes		E_T	$\Sigma E_T(atomes)$	D_e
UHF	LANL2DZ	-71.4255	-71.4005	0.680 (0.29)
	CEP-121G	-232.8661	-232.8427	0.637 (0.367)
	SDD	-233.9005	-233.8750	0.694 (0.55)
UMP2	LANL2DZ	-71.6320	-71.5959	0.982 (-0.012)
	CEP-121G	-233.3452	-233.3093	0.977 (0.039)
	SDD	-234.2837	-234.2404	1.178 (0.066)
UCCSD(T)	LANL2DZ	-71.6346	-71.5991	0.970
	CEP-121G	-233.3127	-233.2758	1.004
	SDD	-234.2707	-234.2250	1.244
UPBE1PBE	LANL2DZ	-73.5471	-73.5036	1.184 (-0.214)
	CEP-121G	-234.1755	-234.1333	1.148 (-0.144)
	SDD	-235.2208	-235.1793	1.129 (0.123)
UB3LYP	LANL2DZ	-73.7071	-73.6723	0.947 (0.023)
	CEP-121G	-234.2503	-234.2175	0.893 (0.111)
	SDD	-235.3087	-235.2734	0.961 (0.283)

L'analyse des résultats de ce tableau indique que l'énergie de dissociation varie de façon dissemblable en fonction des bases et des méthodes utilisées. Avec la base LANL2DZ D_e croît suivant l'ordre des méthodes: UHF, UB3LYP, UCCSD(T), UMP2, UPBE1PBE.

Avec CEP-121G, D_e augmente selon l'ordre de méthodes suivant : UHF, UB3LYP, UMP2, UCCSD(T), UPBE1PBE .En employant la base SDD, le classement des méthodes par ordre croissant est : UHF, UB3LYP, UMP2, UPBE1PBE, UCCSD(T).Le meilleur accord avec les résultats de UCCSD(T) est obtenu avec la méthode UMP2/LANL2DZ (-0.012ev).

Les énergies de dissociation du système $ZnTe^-$ sont inférieures à celles du système $ZnTe^+$.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué les performances des méthodes DFT, UMP2 et UCCSD (T) pour les ions de la molécule diatomique $ZnTe$. Nous avons montré que les propriétés calculées sont liées à la nature des différentes bases.

Nous avons constaté que la fonctionnelle UB3LYP est préférable dans l'étude de distance internucléaire et la fréquence de l'ion $ZnTe^+$, car elle donne des résultats en meilleur accord avec ceux obtenus par la méthode UCCSD(T) considérée comme référence.

En ce qui concerne l'ion $ZnTe^-$, la fonctionnelle UPBE1PBE présente une bonne performance proche de UCCSD (T).

Il faut noter également que l'influence de la prise en charge complète des effets relativistes est aussi importante pour le système $ZnTe^+$ que $ZnTe^-$.

Pour les énergies de dissociations des deux systèmes, il n'y a pas de convergence distincte entre les résultats obtenus et la nature des bases et des méthodes utilisées.

La méthode UMP2 donne des énergies de dissociation proches de celles obtenues au niveau UCCSD(T) pour $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$.

Les constatations précédentes montrent que les méthodes DFT et post HF sont plus adaptées à l'étude des composés contenant des atomes lourds en raison de leur précision et du fait qu'elles prennent en compte tous les effets de corrélation électronique.

Bibliographie

- [1] J. Zyss (Eds): "*Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*", Academic Press, New York, (1993)

- [2] M. Albota, D. Beljonne, J.L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCordmaughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, C. Subramaniam, W.W. Webb, I.L. Wu, C. Xu, *Science*, **281**, 1653 (1998)
- [3] A.M. McDonagh, M.G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies *Organometallics*, **18**, 5195 (1999)
- [4] C.E. Powell, J.P. Morrall, S.A. Ward, M.P. Cifuentes, E.G.A. Notaras, M. Samoc, M.G. Humphrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **126**, 12234 (2004)
- [5] X. Zhou, J.K. Feng, A.M. Ren, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 7 (2005)
- [6] B.L. Crowder, F.F. Morehead, P.R. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 148 (1966).
- [7] D.L. Smith and V.Y. Pichardt, *J. Appl. Phys.* **46**, 2366 (1975).
- [8] A.N. Georgobiani and M.K. Sheĭnkman, *Physics of II–VI Compounds*, Ed. by (Nauka, Moscow, 1986)
- [9] Q. Wu, M. Litz, X.-C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2924 (1996).
- [10] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [11] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).

Chapitre IV

Etude de ZnTe et de ses états excités

1. Introduction

Le tellure de zinc (ZnTe) est un bon semi-conducteur en raison de son faible coût et de sa large bande d'énergie de gap (2.26-2.30 eV) par rapport aux autres matériaux de la même famille.

Il est connu pour sa faible affinité électronique et ses applications futures dans les dispositifs optoélectroniques, notamment pour la rectification optique [1]. A partir des propriétés des spectres de couches minces de ZnTe, il est possible d'obtenir l'information que ZnTe pourrait être employé dans la détection du rayonnement de terahertz (THz) qui est situé entre les micro-ondes et l'infrarouge ($\nu=10^{12}$ Hz) [2]. L'étude de la photoluminescence de ZnTe a fait l'objet d'un grand nombre de recherches ces dernières années [3-7].

Plusieurs études théoriques et expérimentales sur les faisceaux homonucléaires du zinc et du tellure ont été réalisées séparément [8,9]. Par contre, les faisceaux heteronucléaires de ZnTe n'ont fait l'objet que de quelques études théoriques. Rengin Pekoz et Sakir Erkoç [10] ont étudié les propriétés structurales et énergétiques de cette molécule dans son état fondamental au moyen de B3LYP/CEP-121G.

Dans le but de l'application de la spectroscopie électronique à cette molécule, nous avons procédé à une étude théorique de l'état fondamental et des états excités de ZnTe.

2. Méthodes de calcul

Les calculs des paramètres structuraux et énergétiques de l'état fondamental de ZnTe sont réalisés à l'aide des deux logiciels G03 [11] et ADF'07 [12] avec les mêmes méthodes citées dans les chapitres précédents et en tenant compte des effets relativistes.

Les calculs sur les états excités sont effectués au niveau des trois méthodes: TDHF [13], TDDFT [14] avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE et la méthode CIS [15] en utilisant différentes bases : LANL2DZ, CEP-121G et SDD qui sont implantées dans G03 [11]. A l'aide

de ADF07, le calcul des états excités a été fait au moyen de la méthode TDDFT avec les fonctionnelles GGA-BLYP et GGA-PBE et la base TZP.

Nous avons présenté les résultats en deux parties : la première partie a été consacrée à l'étude de l'état fondamental de ZnTe, la deuxième a été réservée à l'étude de ses états excités et de leurs propriétés.

3. Résultats et discussions

Partie A : Etude de l'Etat fondamental de ZnTe ($X^1\Sigma^+$)

3. A.1. Optimisation de la géométrie

La distance interatomique (r_e), l'énergie totale (E_T), le moment dipolaire (μ), les charges de Mulliken et la fréquence de vibration (ν_e) du système ZnTe sont donnés dans les tableaux 14 et 15. Les calculs ont été effectués en tenant compte de la relativité partielle (tableau 14) et de la relativité complète (tableau 15).

L'analyse des deux tableaux montre que les résultats obtenus sont:

a- Distance internucléaire :

- Tous les modèles de calcul utilisés sous-estiment la distance internucléaire r_e .
- Selon la base ou la méthode employée, la distance r_e diminue dans l'ordre suivant :

$$r_{exp} > r_{LANL2DZ} > r_{CEP-121G} > r_{SDD}$$

$$r_{exp} > r_{RHF} > r_{B3LYP} > r_{CCSD(T)} > r_{CASSCF} > r_{PBE1PBE} > r_{MP2}$$

b- Fréquence de vibration

- En introduisant la relativité complète (tableau 15), les valeurs de la fréquence de vibration fondamentale sont inférieures à celles calculées avec la prise en charge partielle de la relativité (tableau 14).

- La méthode MP2 donne la valeur la plus élevée de la fréquence de vibration fondamentale par rapport aux autres méthodes (figure 15).
- Suivant la base ou la méthode utilisée, la valeur de la fréquence de vibration diminue dans l'ordre :

$$\begin{aligned}
 & \nu_{SDD} > \nu_{CEP-121G} > \nu_{LANL2DZ} \\
 & \nu_{MP2} > \nu_{PBE1PBE} > \nu_{CCSD(T)} > \nu_{B3LYP} > \nu_{RHF} \quad (\text{figure 15})
 \end{aligned}$$

c- Charges de Mulliken et moment dipolaire

La liaison ligand-métal est une liaison covalente dative. Le ligand joue le rôle de base de Lewis (accepteur de doublet) et le cation métallique joue celui d'acide de Lewis (donneur).

Le zinc est un métal et possède la propriété donneur ; le tellure est un métalloïde, en présence de Zn, il se comporte comme un accepteur, d'où un transfert de charge de Zn à Te, ce qui s'explique aussi par leur électronégativité différente (tableaux 14 et 15).

Les valeurs du moment dipolaire obtenues en tenant compte de la relativité complète (tableau 15) sont supérieures à celles données par la relativité partielle (tableau 14).

Selon la base utilisée, le moment dipolaire croît dans l'ordre suivant :

avec LANL2DZ : $\mu_{CASSCF} < \mu_{B3lyp} < \mu_{PBE1PBE} < \mu_{RHF} \sim \mu_{CCSD(T)} \sim \mu_{MP2}$.

avec CEP-121G et SDD : $\mu_{B3LYP} > \mu_{PBE1PBE} > \mu_{RHF} \sim \mu_{CCSD(T)} \sim \mu_{MP2}$.

(cf. figure 16)

Tableau 14: Valeurs des propriétés r_e , E_T , μ , q_x et \bar{v}_e de ZnTe évaluées en tenant compte de la relativité partielle. ^a

Méthodes	Bases	r_e	E_T	μ	q_x		\bar{v}_e	E type ^c
					Zn	Te		
HF	LANL2DZ	2.488	-71.3528	6.229	0.320	-0.320	208.2	(0.148)
	CEP-121G	2.451	-232.7931	6.030	0.190	-0.190	226.9	(0.185)
	SDD	2.414	-233.8229	6.126	0.161	-0.161	242.9	(0.222)
MP2	LANL2DZ	2.438	-71.5688	6.255	0.321	-0.321	246.7	(0.198)
	CEP-121G	2.372	-233.2857	6.009	0.155	-0.155	271.2	(0.264)
	SDD	2.351	-234.2138	6.096	0.137	-0.137	281.3	(0.285)
CASSCF	LANL2DZ	2.470	-71.3982	4.518	0.229	-0.229	-	(0.166)
CCSD (T)	LANL2DZ	2.473	-71.5705	6.321	0.321	-0.321	227.2	(0.163)
	CEP-121G	2.402	-233.2484	6.023	0.169	-0.169	254.6	(0.234)
	SDD	2.376	-234.1980	6.112	0.147	-0.147	266.8	(0.26)
PBE1PBE	LANL2DZ	2.451	-73.4640	5.405	0.328	-0.328	237.8	(0.185)
	CEP-121G	2.390	-234.0932	4.641	0.153	-0.153	261.0	(0.264)
	SDD	2.366	-235.1338	4.778	0.152	-0.152	268.9	(0.27)
B3LYP	LANL2DZ	2.484	-73.6247	4.943	0.313	-0.313	219.5	(0.152)
	CEP-121G	2.417	-234.1678	4.193	0.156	-0.156	242.2	(0.219)
	SDD	2.388	-235.2199	4.415	0.179	-0.179	250.3	(0.248)
Expérimentale ^b		2.636						

^a Les unités utilisées sont r_e (Å), E_T (u.a.), μ (Debye), q_x et \bar{v}_e (cm^{-1}).

^b Référence [16]. ^c l'écart type par rapport à la distance expérimentale

Tableau 15: Valeurs des propriétés r_e , E_T , μ , q_x et \bar{v}_e de ZnTe évaluées en tenant compte de la relativité complète. ^a

Méthodes	Bases	r_e	E_T	μ	q_x		\bar{v}_e	E type
					Zn	Te		
HF	LANL2DZ	2.490	-71.4522	6.248	0.322	-0.322	208.1	(0.14)
	CEP-121G	2.452	-232.9018	6.045	0.192	-0.192	226.5	(0.178)
	SDD	2.415	-233.9348	6.147	0.162	-0.162	242.6	(0.221)
MP2	LANL2DZ	2.439	-71.6692	6.274	0.323	-0.323	246.4	(0.197)
	CEP-121G	2.374	-233.3908	6.024	0.157	-0.157	270.6	(0.262)
	SDD	2.352	-234.3253	6.117	0.139	-0.139	280.8	(0.284)
CASSCF	LANL2DZ	2.470	-71.4976	4.545	0.230	-0.230	-	(0.166)
CCSD (T)	LANL2DZ	2.473	-71.6688	6.258	0.322	-0.322	227.1	(0.163)
	CEP-121G	2.402	-233.3567	6.038	0.171	-0.171	254.7	(0.234)
	SDD	2.378	-234.3084	6.134	0.322	-0.322	266.4	(0.258)
PBE1PBE	LANL2DZ	2.452	-73.5655	5.425	0.149	-0.149	237.5	(0.184)
	CEP-121G	2.393	-234.2021	4.659	0.155	-0.155	260.1	(0.243)
	SDD	2.367	-235.2446	4.803	0.154	-0.154	268.4	(0.269)
B3LYP	LANL2DZ	2.486	-73.7263	4.961	0.314	-0.314	219.2	(0.15)
	CEP-121G	2.419	-234.2766	4.209	0.158	-0.158	241.8	(0.217)
	SDD	2.389	-235.3304	4.437	0.181	-0.181	250.1	(0.247)
Expérimentale ^b		2.636						

^a Les unités utilisées sont r_e (Å), E_T (u.a.), μ (Debye), q_x et \bar{v}_e (cm^{-1}).

^b Référence [16]. ^c l'écart type par rapport à la distance expérimentale

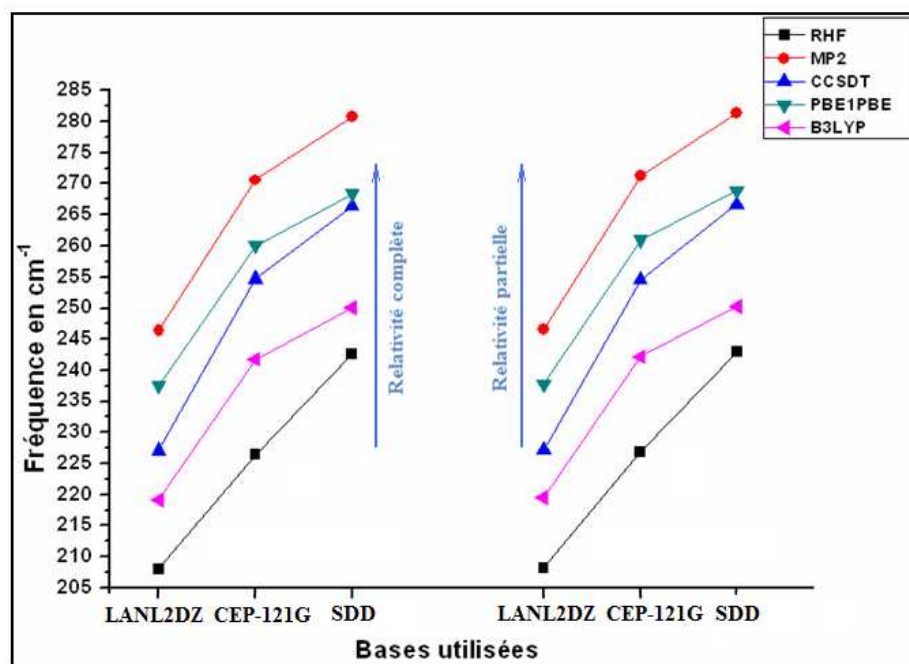


Figure 15 : Variation de la fréquence de vibration en fonction des méthodes et des bases utilisées

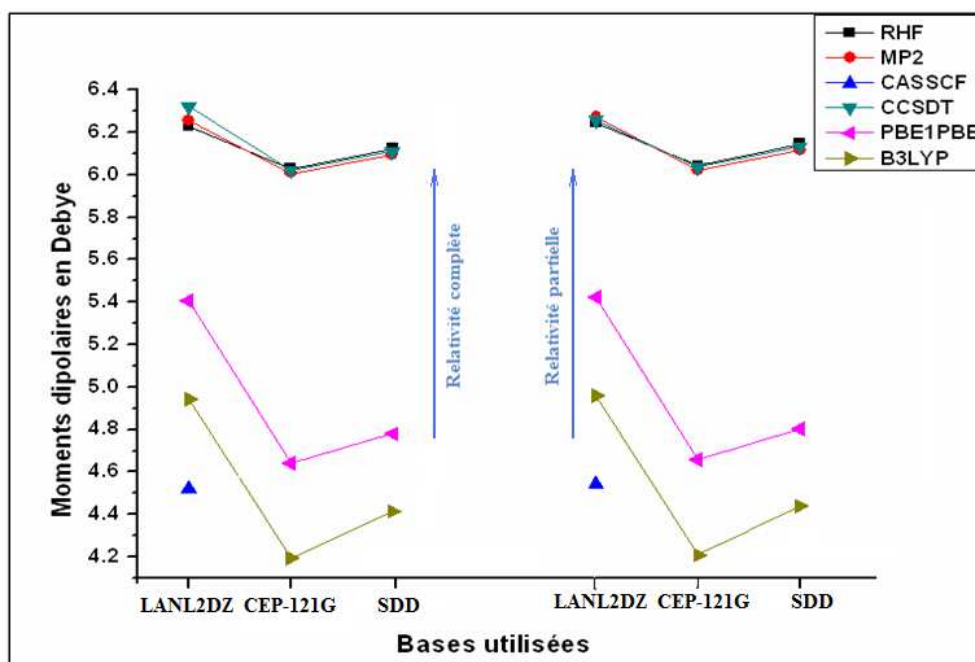


Figure 16 : Variation des valeurs du moment dipolaire en fonction des méthodes et des bases utilisées

d- Energies de la HOMO et de la LUMO

Les énergies de la HOMO et de la LUMO et la valeur du gap énergétique calculées par des méthodes HF et celles de la DFT sont rassemblées dans le tableau 16 et représentées sur la figure 17.

Tableau16: Energies des orbitales HOMO et LUMO (en u.a.) et gap énergétique $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (en eV) de ZnTe. Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport à la valeur expérimentale.

Méthodes	Bases	HOMO	LUMO	ΔE
HF	LANL2DZ	-0.285	-0.056	6.23 (3.93)
	CEP-121G	-0.281	-0.053	6.20 (3.90)
	SDD	-0.286	-0.058	6.20 (3.90)
MP2	LANL2DZ	-0.286	-0.055	6.29 (3.99)
	CEP-121G	-0.282	-0.055	6.18 (3.88)
	SDD	-0.287	-0.056	6.29 (3.99)
CCSD (T)	LANL2DZ	-0.284	-0.058	6.15 (3.85)
	CEP-121G	-0.282	-0.052	6.26 (3.96)
	SDD	-0.287	-0.057	6.26 (3.96)
PBE1PBE	LANL2DZ	-0.216	-0.149	1.82 (-0.48)
	CEP-121G	-0.217	-0.148	1.88 (-0.42)
	SDD	-0.222	-0.151	1.93 (-0.37)
B3LYP	LANL2DZ	-0.209	-0.157	1.42 (-0.88)
	CEP-121G	-0.210	-0.156	1.47 (-0.83)
	SDD	-0.216	-0.161	1.50 (-0.80)
Expérimentale ^a				2.30

^a Référence [17].

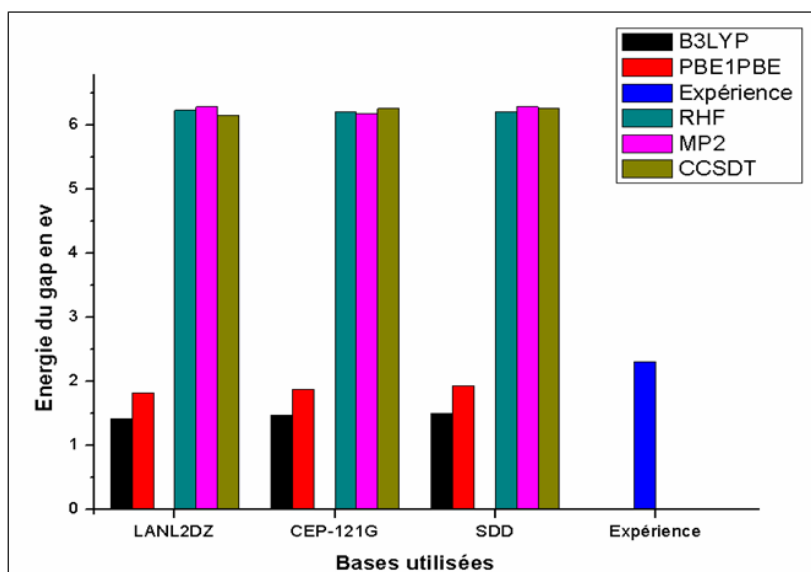


Figure 17 : Représentation du décalage entre les valeurs du gap énergétique de ZnTe évaluées avec plusieurs modèles de chimie quantique.

Les résultats du tableau 16 et de la figure 17 montrent que la valeur du gap énergétique est mieux évaluée avec les méthodes de la fonctionnelle de la densité. L'analyse plus détaillée des résultats de ce tableau indique que la défaillance des méthodes HF, MP2 et CCSD(T) est plutôt située dans l'évaluation de la valeur de l'énergie de la LUMO.

Pour les méthodes PBE1PBE et B3LYP, le passage de la base LANL2DZ à celle de SDD est accompagné d'une petite augmentation du gap énergétique (figure 17). Le meilleur accord avec l'expérience est donné par le modèle PBE1PBE/SDD. La forme des orbitales frontières HOMO et LUMO obtenue avec ce modèle est représentée sur la figure 18. La HOMO est principalement située sur l'atome de Te et la LUMO sur le centre métallique Zn.

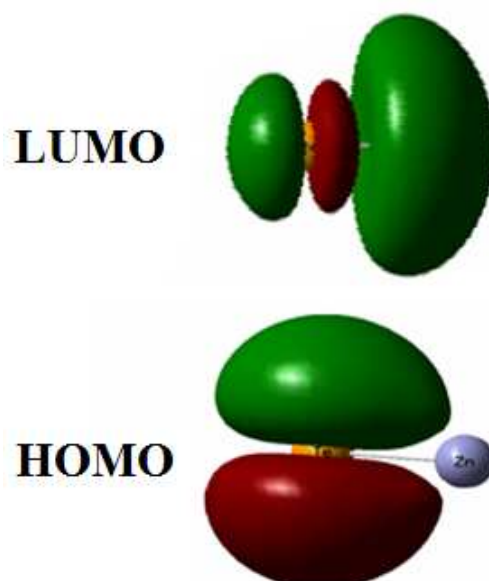


Figure 18 : Orbitales HOMO et LUMO de ZnTe obtenues au niveau PBE1PBE/SDD.

Les résultats des optimisations complètes de la géométrie de ZnTe réalisées avec les fonctionnelles GGA : BLYP, BP et PBE existant dans ADF07 et la base de Slater TZP sont rapportés dans le tableau 17.

Tableau 17: Distance interatomique r_e , énergie totale E_T , moment dipolaire μ , charges de Mulliken et fréquence de vibration fondamentale ν_e du système ZnTe évalués avec et sans effets relativistes.^a Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport à la valeur expérimentale.

Méthodes	r_e	E_T	μ	$\frac{q_x}{\text{Zn}} \quad \frac{q_x}{\text{Te}}$		$\bar{\nu}_e$
Sans les effets relativistes						
GGA-BP/TZP	2.444(0.192)	-243.4218	4.603	0.151	-0.151	244.0
GGA-PBE/TZP	2.442(0.194)	-241.7437	4.708	0.157	-0.157	245.0
GGA-BLYP/TZP	2.448(0.188)	-243.4195	4.610	0.153	-0.153	242.0
Avec les effets relativistes						
GGA-BP/TZP	2.589(0.047)	-249.3434	3.007	0.380	-0.380	161.0
GGA-PBE/TZP	2.578(0.058)	-247.5969	9.022	0.206	-0.206	160.0
GGA-BLYP/TZP	2.614(0.022)	-248.5954	4.377	0.200	-0.200	231.2
Expérience ^b	2.636	-	-	-	-	-

^a Les unités utilisées sont r_e (Å), E_T (u.a.), μ (Debye), q_x et ν_e (cm^{-1}).

^b Référence [16].

L'examen de ce tableau conduit aux remarques et aux conclusions suivantes:

a- Distance internucléaire:

- L'introduction des effets relativistes provoque une élévation des distances internucléaires ; ce qui les rapproche davantage de la valeur expérimentale.

Le meilleur accord est obtenu avec la méthode GGA-BLYP, l'écart est de l'ordre 0.022 Å par rapport à l'expérience.

- Le classement des distances dans l'ordre décroissant est:

$$r_{exp} > r_{BLYP} > r_{BP} > r_{PBE}.$$

b- Fréquence de vibration

- Les valeurs de la fréquence de vibration calculées en tenant compte des effets relativistes sont inférieures à celles obtenues sans leur introduction.

Sans l'introduction de la relativité, il apparaît que la méthode GGA-PBE donne la valeur la plus élevée de la fréquence de vibration, suivie de GGA-BP puis de GGA-BLYP.

En tenant compte de la relativité, la valeur de la fréquence augmente dans l'ordre suivant : GGA-BP, GGAPBE, GGA-BLY

c- Charges de Mulliken et moment dipolaire

- Toutes les méthodes confirment le caractère donneur de Zn et accepteur de Te.
- Les valeurs du moment dipolaire obtenues avec la prise en considération des effets relativistes sont inférieures à celles obtenues sans ces effets, à l'exception de la méthode GGA-PBE qui fournit une valeur plus élevée.
- L'ordre décroissant des valeurs des moments dipolaires se présente comme suit:

$$\mu_{GGA-PBE} > \mu_{GGA-BLYP} > \mu_{GGA-BP}$$

d- Orbitales moléculaires et diagramme énergétique

Dans le tableau 18, nous avons porté les valeurs des énergies des orbitales atomiques qui composent les orbitales moléculaires et leur pourcentage.

Tableau 18 : Energies des orbitales atomiques et moléculaires et leur pourcentage. Les résultats présentés dans ce tableau sont obtenus au niveau de la méthode GGA-BLYP/TZP. Les énergies des OA et des OM sont données en eV.

OM	Occ	E (OM)	%	OA	E (OA)	Occ	Fragment
1Sigma	2.00	-14.332	81.25	1S	-14.962	2.00	Te
			9.58	1Dz ²	-10.201	2.00	Zn
			5.50	1S	-5.950	2.00	Zn
			2.97	1Pz	0.214	0.00	Zn
1Pi :x	2.00	-12.520	99.87	1Dxz	-10.201	2.00	Zn
			0.13	1Px	-5.950	1.33	Te
1Pi :y	2.00	-12.520	99.87	1Dyz	-10.201	2.00	Zn
			0.13	1Py	-5.950	1.33	Te
2 Sigma	2.00	-12.281	89.55	1Dz ²	-10.201	2.00	Zn
			9.87	1S	-14.962	2.00	Te
1Delta : x²-y²	2.00	-12.421	100	1Dx ² -y ²	-10.201	2.00	Zn
1Delta : xy	2.00	-12.421	100	1Dxy	-10.201	2.00	Zn
3 Sigma	2.00	-8.112	66.76	1S	-5.950	2.00	Zn
			28.86	1Pz	-5.965	1.33	Te
			5.07	1S	-14.962	2.00	Te
			-1.56	2Pz	2.236	0.00	Te
			1.01	2S	1.389	0.00	Zn
2Pi :x	2.00	-4.956	92.84	1Px	0.254	1.33	Te
			6.43	1Px	-5.800	0.00	Zn
2Pi :y	2.00	-4.956	92.84	1Py	0.254	1.33	Te
			6.43	1Py	-5.965	0.00	Zn
4 Sigma	0.00	-4.902	48.43	1Pz	-5.950	1.33	Te
			27.95	1S	0.214	2.00	Zn
			23.46	1Pz	0.214	0.00	Zn
3P :x	0.00	-0.777	90.75	1Px	-5.965	0.00	Zn
			6.68	1Px	2.236	1.33	Te
			2.44	2Px	0.214	0.00	Te
3P :y	0.00	-0.777	90.75	1Py	-5.965	0.00	Zn
			6.68	1Py	2.236	1.33	Te
			2.44	2Py	-14.962	0.00	Te

L'analyse de ce tableau indique que, plus un coefficient de l'OA dans une OM est grand, plus cette OM est proche en énergie de cette OA.

Les orbitales moléculaires vont se répartir en trois groupes :

- Les orbitales σ : on distingue l'orbitale liante 2 σ dont la contribution principale est issue du métal. Dans l'orbitale non-liante 3 σ , la contribution importante résulte également de Zn.
- Les orbitales π : dans la HOMO (2Pi), la contribution principale provient du ligand qui est le tellure.
- Les orbitales moléculaires Delta (δ ou Δ) : ce sont les orbitales naturelles dx^2-y^2 et dxy de Zn.

Dans la LUMO (4sigma), la contribution principale correspond à Zn.

Les orbitales p_x et p_y du tellure restent libres et l'une d'elles représente la HOMO de la molécule ZnTe.

e- Energies de la HOMO, de la LUMO et le gap sont rassemblés dans le tableau 19.

Tableau 19: Energies des orbitales HOMO et LUMO et gap énergétique $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ du système ZnTe. Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport à la valeur expérimentale.

Méthodes	HOMO (u.a.)	LUMO (u.a.)	ΔE (eV)	
GGA-BP/TZP	-0.1889	-0.1798	0.248	(2.052)
GGA-PBE/TZP	-0.1812	-0.1810	0.003	(2.297)
GGA-BLYP/TZP	-0.1796	-0.1752	0.120	(2.18)
Expérience			2.30	[17]

La valeur du gap énergétique calculée par les trois méthodes portées dans le tableau 19 est nettement inférieure à la valeur expérimentale.

F- Exemple de diagramme des énergies des OM de ZnTe obtenues à l'aide de la méthode GGA-PBE et de la base TZP.

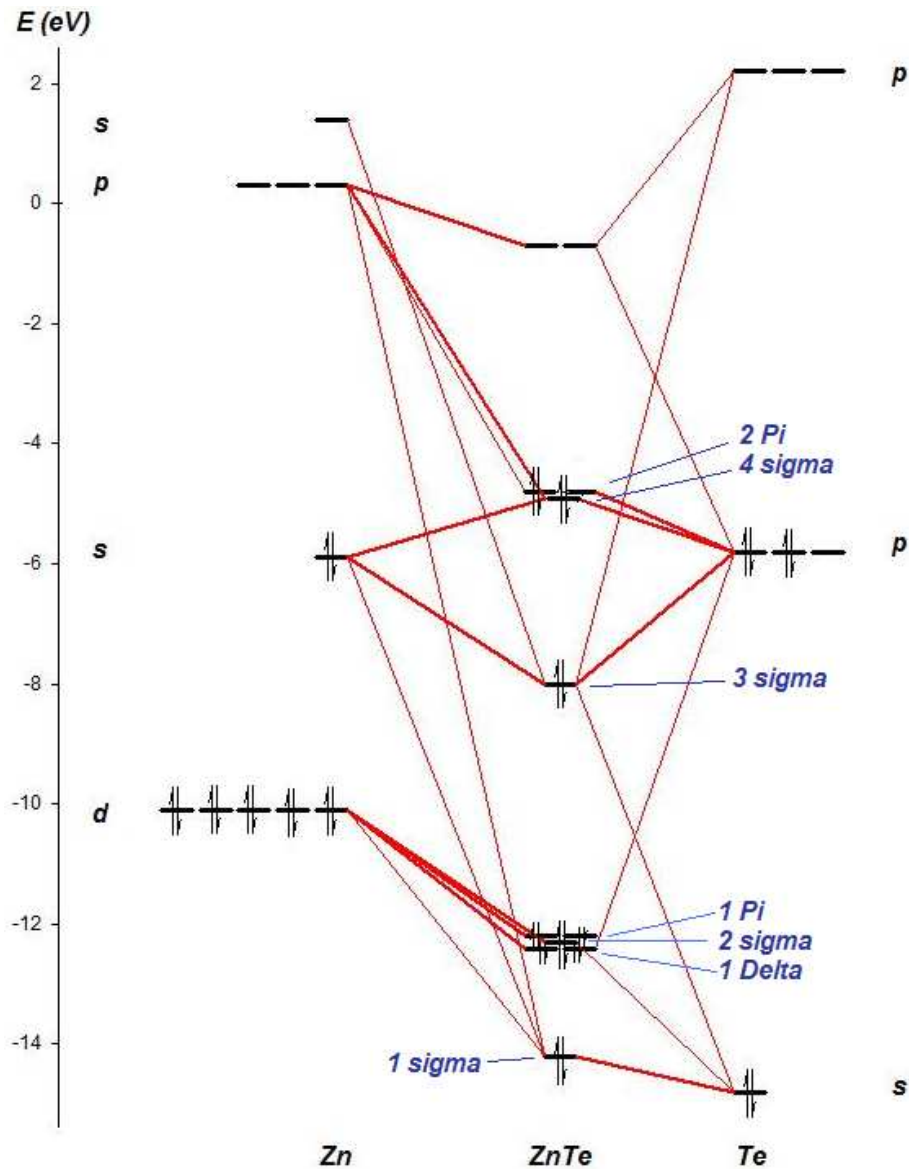


Figure 19 : Diagramme énergétique moléculaire de ZnTe.

D'après la figure 19 et le tableau 18, la liaison sigma entre Zn et Te est formée principalement d'une orbitale $4s$ de Zn et d'une orbitale $4p_z$ de Te dont les énergies sont très proches (-5.950eV et -5.965eV , respectivement).

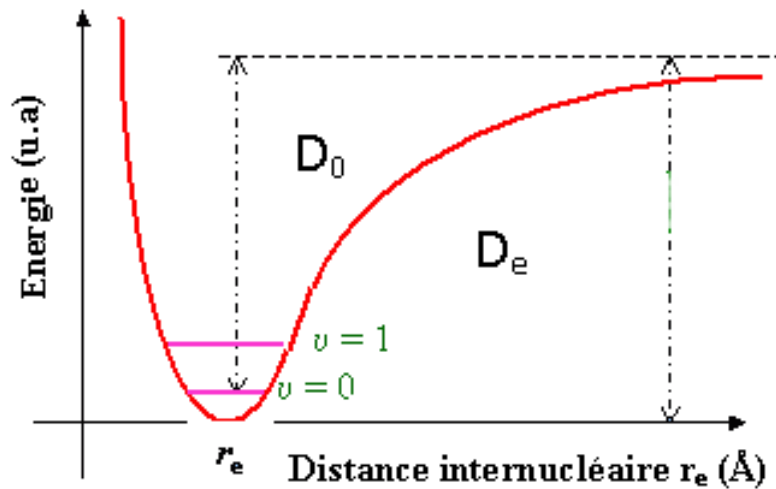
3. A.2. Energie de dissociation de ZnTe

L'énergie de dissociation à partir de la position d'équilibre est donnée par l'expression :

$$D_e = D_0 + 1/2v_e$$

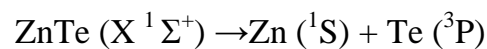
D_0 est l'énergie de dissociation à partir du niveau de l'état liant le plus bas.

$1/2v_e$ est l'énergie au point zéro qui est un effet typiquement quantique.



Expérimentalement, les valeurs de l'énergie de dissociation sont basées essentiellement sur des données thermochimiques. En théorie, seules quelques études ont été effectuées pour la détermination de l'énergie de dissociation D_e de ZnTe.

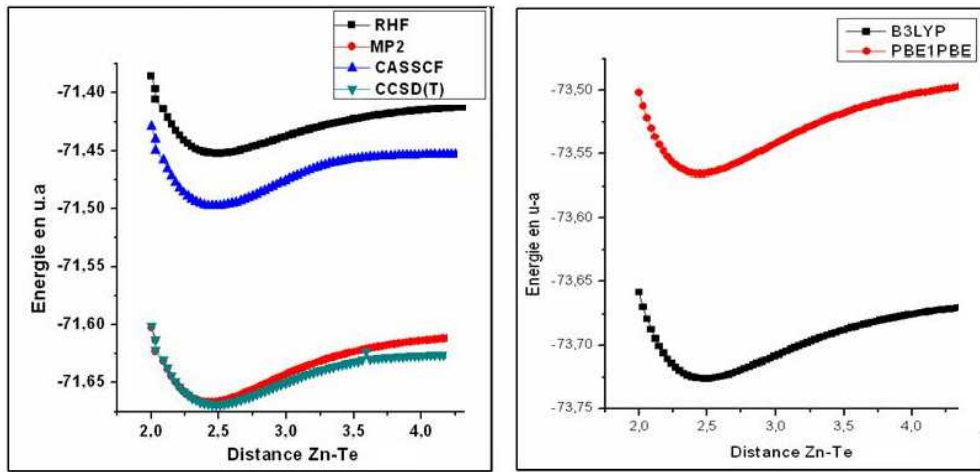
Rengin Pekoz et Sakir Erkoç [10] ont calculé D_e et ont montré que ZnTe se dissocie selon la relation ci-dessous:



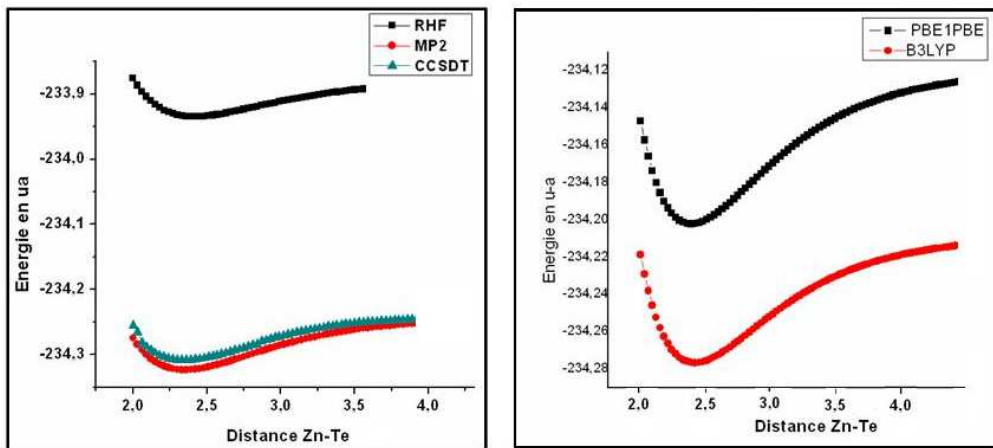
Dans le tableau 20, nous avons rassemblé les valeurs des énergies de dissociations calculées à l'aide du logiciel G03. Sur la figure 20, nous avons tracé les courbes de surface d'énergie potentielle obtenues avec les différents modèles utilisés. A partir de ces courbes on peut calculer l'énergie de dissociation et la comparer à celle obtenue en utilisant les énergies des atomes pour déduire le type de dissociation du système.

Tableau 20 : L'énergie totale de ZnTe et la somme des énergies totales des atomes Zn et Te évaluées avec différentes méthodes, sont données en u.a. L'énergie de dissociation est donnée en eV.

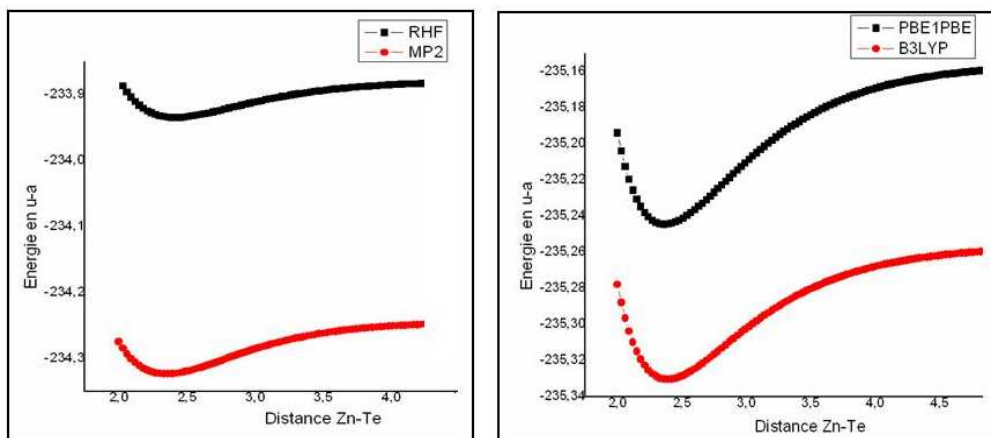
Méthodes	Bases	E_T	ΣE_T	D_e	$D_e(\text{courbes SEP})$
HF	LANL2DZ	-71.4255	-71.4005	1.165	1.143
	CEP-121G	-232.8661	-232.8427	1.252	1.232
	SDD	-233.9005	-233.8750	1.491	1.472
MP2	LANL2DZ	-71.6320	-71.5959	1.682	1.588
	CEP-121G	-233.3452	-233.3093	1.842	1.840
	SDD	-234.2837	-234.2404	2.199	2.125
CASSCF	LANL2DZ	-71.4976	-71.4527	1.223	1.218
CCSD(T)	LANL2DZ	-71.6346	-71.5991	1.208	1.195
	CEP-121G	-233.3127	-233.2758	1.475	1.456
	SDD	-234.2707	-234.2250	1.793	1.766
PBE1PBE	LANL2DZ	-73.5471	-73.5036	2.119	2.014
	CEP-121G	-234.1755	-234.1333	2.226	2.228
	SDD	-235.2208	-235.1793	2.411	2.337
B3LYP	LANL2DZ	-73.7071	-73.6723	1.742	1.660
	CEP-121G	-234.2503	-234.2175	1,834	1,789
	SDD	-235.3087	-235.2734	2.000	1.943
Expérimentale [18]		-	-	1.374	



LANL2DZ



CEP-121G



SDD

Figure 20 : Surface d'énergie potentielle de ZnTe déterminée avec différents modèles de chimie quantique.

La valeur de D_e (tableau 20) estimée par la méthode CASSCF et la base LANL2DZ est en bon accord avec l'expérience avec un écart de 0.151 eV. La méthode CCSD(T)/CEP-121G donne une valeur de D_e , qui se rapproche de la valeur expérimentale, l'écart est de 1.101eV. Il est intéressant de remarquer l'anomalie notable de la méthode RHF avec la base SDD, qui fournit une valeur de D_e proche de la valeur expérimentale (écart : -0.117 ev), Pourtant, cette méthode décrit mal le processus dissociatif. Les résultats montrent aussi que MP2, B3LYP et PBE1PBE surestiment la valeur de D_e .

A l'aide du logiciel ADF07, les valeurs de D_e obtenues sont rapportées dans le tableau 21.

Tableau 21 : L'énergie totale de ZnTe et la somme des énergies des atomes, évaluées avec différentes méthodes, sont données en u.a. L'énergie de dissociation est donnée en eV. Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport à la valeur expérimentale.

Méthodes	E_T	$\Sigma E_T(\text{atomes})$	D_e
GGA-BP/TZP	-249.3440	-249.3428	1.213 (-0.161)
GGA-PBE/TZP	-247.5975	-247.5967	1.230 (-0.144)
GGA-BLYP/TZP	-248.5954	-248.5948	1.530 (0.156)
Expérimentale [18]	-	-	1.374

Les méthodes GGA-BLYP surestiment l'énergie de dissociation, bien que les méthodes GGA-PBE et GGA-BP la sous-estiment. Les déviations sont respectivement de : -0.156 eV, 0.144 eV et 0.161 eV.

La valeur de D_e la plus proche de la valeur expérimentale est obtenue par le modèle GGA-PBE/TZP.

A.3. Energie d'ionisation et affinité électronique de ZnTe

Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique peuvent être calculées, soit en utilisant les énergies du système à l'état neutre et à l'état ionisé :

$$PI(\text{ZnTe}) = E(\text{ZnTe}^+) - E(\text{ZnTe})$$

$$AE(\text{ZnTe}) = E(\text{ZnTe}) - E(\text{ZnTe}^-)$$

soit avec le théorème de Koopmans :

$$PI(\text{ZnTe}) = -E_{\text{HOMO}} \text{ de ZnTe}$$

$$AE(\text{ZnTe}) = -E_{\text{LUMO}} \text{ de ZnTe}$$

Les énergies totales des ions ZnTe^+ et ZnTe^- évaluées avec différentes méthodes sont portées dans le tableau 22 en parallèle avec le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) de ZnTe. Les surfaces d'énergie potentielle de la molécule ZnTe et ses ions sont tracées sur la figure 21 en précisant la symétrie de leurs états fondamentaux.

Tableau 22 : Les énergies totales des ions ZnTe^+ et ZnTe^- évaluées avec différentes méthodes en parallèle avec le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) de ZnTe. Les valeurs sont données en u.a. pour les énergies totales et en eV pour PI et AE. Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport à la valeur expérimentale.

Méthodes	Bases	ZnTe^+	ZnTe^-	PI	AE
UHF	LANL2DZ	-71.1099	-71.4255	6.61	1.98 (1.55)
	CEP-121G	-232.5532	-232.8661	6.53	1.99 (1.54)
	SDD	-233.5746	-233.9005	6.76	2.11 (1.42)
UMP2	LANL2DZ	-71.2995	-71.6320	7.33	1.72 (1.81)
	CEP-121G	-233.0076	-233.3452	7.57	1.62 (1.91)
	SDD	-233.9296	-234.2837	7.73	1.90 (1.63)
UCCSD(T)	LANL2DZ	-71.3022	-71.6346	7.30	1.74 (1.79)
	CEP-121G	-232.9780	-233.3127	7.36	1.75 (1.78)
	SDD	-233.9178	-234.2707	7.63	1.98 (1.55)
UPBE1PBE	LANL2DZ	-73.1777	-73.5471	7.79	2.26 (1.27)
	CEP-121G	-233.8038	-234.1755	7.88	2.24 (1.29)
	SDD	-234.8357	-235.2208	8.11	2.37 (1.16)
UB3LYP	LANL2DZ	-73.3376	-73.7071	7.81	2.24 (1.29)
	CEP-121G	-233.8772	-234.2503	7.91	2.25 (1.28)
	SDD	-235.2199	-234.9203	8.15	2.42 (1.11)
Expérimentale [19]					3.53

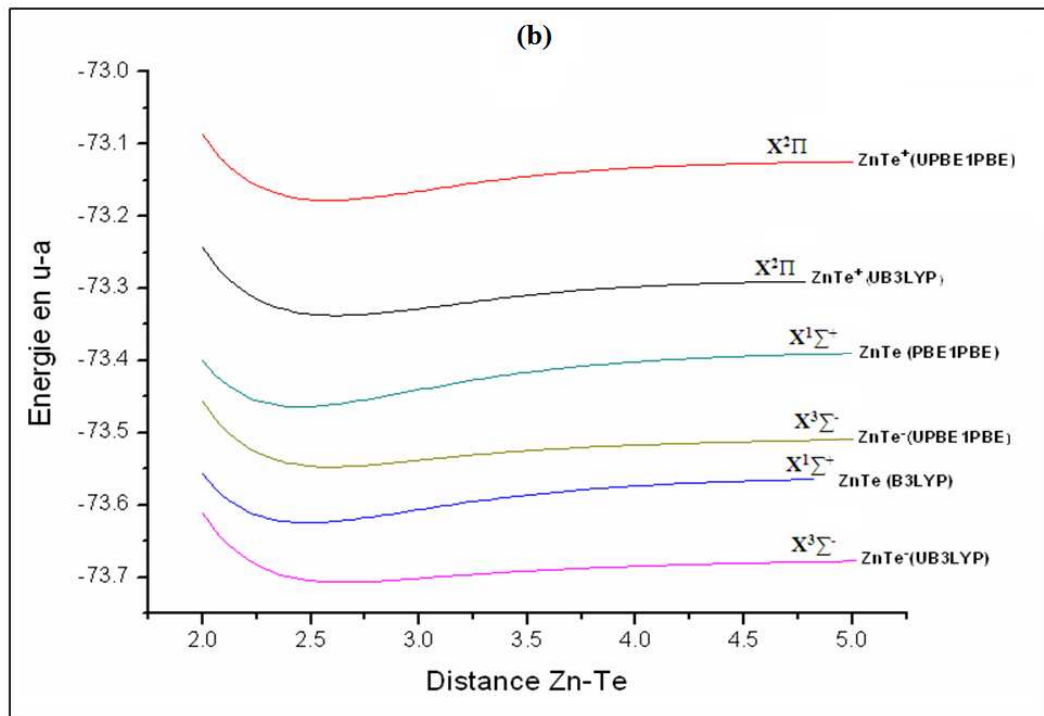
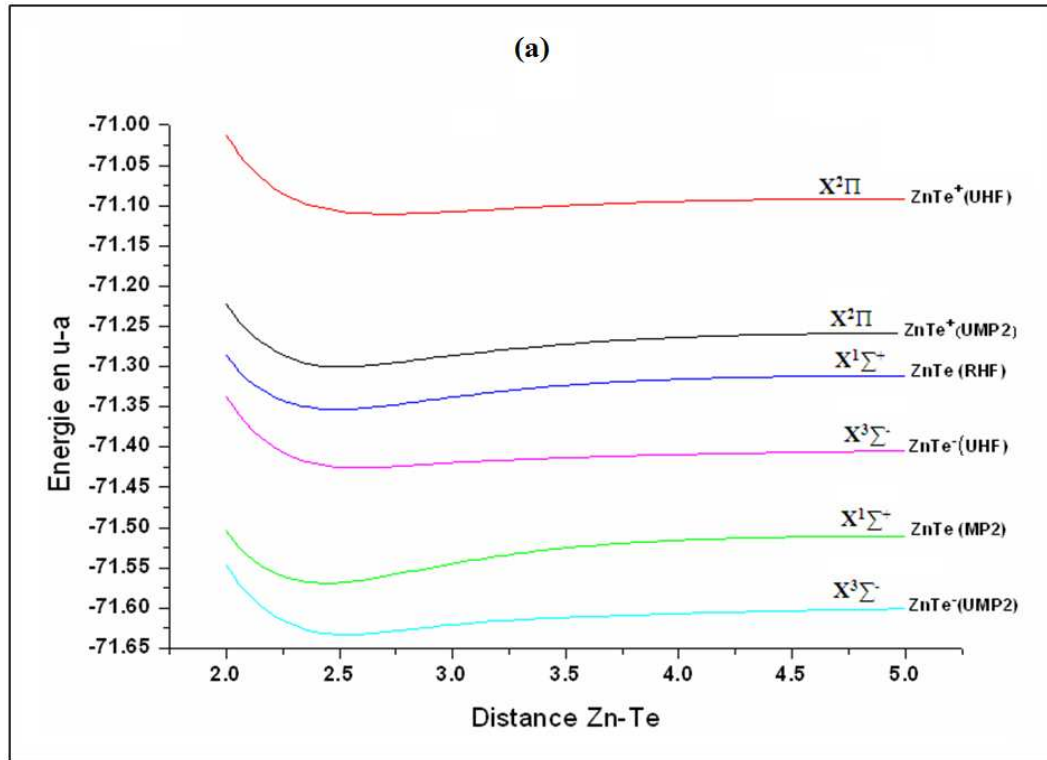


Figure 21 : La surface d'énergie potentielle de ZnTe et de celle de ses ions déterminée avec différents modèles de chimie quantique : (a) Méthodes HF, MP2/LANL2DZ et (b) Méthodes DFT/LANL2DZ.

Le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) adiabatiques obtenus avec plusieurs modèles de calcul quantique sont reportés dans le tableau 22.

Les résultats montrent que les valeurs calculées du potentiel d'ionisation avec les méthodes : MP2, CCSD(T), PBE1PBE et B3LYP augmentent lorsqu'on passe de la base LANL2DZ à CEP-121G puis à SDD. Avec la méthode HF, la valeur du potentiel d'ionisation varie selon l'ordre de base suivant : CEP-121G, LANL2DZ, SDD.

Les méthodes DFT, en particulier B3LYP, donnent des valeurs du potentiel d'ionisation supérieures à celles obtenues par les autres méthodes.

Concernant l'affinité électronique, elle croit selon l'ordre des méthodes suivant : MP2, CCSD (T), HF, PBE1PBE, B3LYP.

Le meilleur accord avec la valeur expérimentale est obtenu avec le modèle B3LYP/SDD ; l'écart est de 1.11eV.

Les valeurs du potentiel d'ionisation (PI) et de l'affinité électronique (AE) calculées par le théorème de Koopmans en utilisant ADF07 sont présentées dans le tableau 23.

Tableau 23 : Potentiel d'ionisation (PI) et Affinité électronique (AE) de la molécule ZnTe évalués avec différentes méthodes. . Les valeurs mises entre parenthèses sont les écarts par rapport à la valeur expérimentale.

Méthodes	PI (eV)	AE (eV)
GGA-BP/TZP	6.610	1.98 (1.55)
GGA-PBE/TZP	7.328	1.72 (1.81)
GGA-BLYP/TZP	7.301	1.74 (1.79)
Expérimentale	-	3.53 [19]

Toutes les méthodes donnent des valeurs de l'AE au-dessous de la valeur expérimentale. Les écarts pour les méthodes GGA-BP, GGA-PBE et GGA-BLYP sont respectivement de l'ordre de :-1.36eV,-1.39eV et -1.22eV. Pour le PI, la valeur donnée par la méthode GGA-BP est inférieure à celles obtenues par les fonctionnelles GGA-PBE et GGA-BLYP.

Partie B : Etats excités de ZnTe

3B. Résultats obtenus sur les états excités

Après la détermination des différents paramètres structuraux et énergétiques de l'état fondamental de la molécule ZnTe, passons à la détermination des propriétés des états excités.

Les résultats obtenus à l'aide du logiciel Gaussian G03 avec différentes méthodes et bases sont présentés dans les tableaux 24, 25 et 26

L'analyse de ces derniers indique que l'absorption de ZnTe s'effectue dans la région UV-Visible du spectre électromagnétique, car toutes les méthodes utilisées avec les différentes bases fournissent des longueurs d'onde inférieures à 400 nm pour les états singulets. Pour les états triplets, les méthodes CIS et TDDFT donnent pour quelques états des longueurs d'ondes situées dans la région visible du spectre ($\lambda > 400$ nm).

L'élévation de l'énergie d'excitation s'accompagne d'une diminution des longueurs d'ondes pour les différents états.

Tableau24 : Energie d'excitation (E_{exc}), en eV, force d'oscillateur (f), longueur d'onde de transition (λ), en nm, et moment de transition (μ) en Debye des états excités singulets et triplets.

Méthodes	Propriété	S1	S2	S3	T1	T2	T3
TDHF/ LANL2DZ	E_{exc}	3.59	5.90	5.91	3.87	4.14	4.48
	λ	345.7	210.0	209.9	320.7	299.4	276.8
	f	0.22	1.21	0.008	0.00	0.00	0.00
	μ	1.591	2.964	0.000	0.000	0.000	0.000
CIS/ LANL2DZ	E_{exc}	3.78	6.25	6.04	1.58	3.82	4.08
	λ	328.3	198.6	205.3	783.1	324.9	304.04
	f	0.45	0.76	1.79	0.00	0.00	0.00
	μ	-2.200	2.227	-3.481	0.000	0.000	0.000
TDDFT- B3LYP/ LANL2DZ	E_{exc}	3.62	5.32	6.03	2.20	3.37	5.84
	λ	342.73	233.09	205.66	563.21	368.26	212.42
	f	0.03	0.05	1.49	0.00	0.00	0.00
	μ	-0.546	-0.347	-3.185	0.000	0.000	0.000
TDDFT- PBE1PBE/ LANL2DZ	E_{exc}	3.65	5.42	6.01	2.01	3.36	5.16
	λ	339.29	228.65	206.13	615.58	368.70	240.39
	f	0.03	0.0543	1.5048	0.00	0.00	0.00
	μ	-0.596	0.818	-3.196	0.000	0.000	0.000

Tableau25 : Energie d'excitation (E_{exc}), en eV, force d'oscillateur (f), longueur d'onde de transition (λ), en nm, et le moment de transition (μ) en Debye des états excités singulets et triplets.

Méthode	Propriété	S1	S2	S3	T1	T2	T3
TDHF/ CEP-121G	E_{exc}	3.67	5.76	6.16	3.83	4.13	4.46
	λ	337.92	215.33	201.19	323.08	299.95	277.97
	f	0.2027	1.2478	0.0002	0.00	0.00	0.00
	μ	-1.502	-2.974	0.028	0.000	0.000	0.000
CIS/ CEP-121G	E_{exc}	3.8236	5.9951	6.4353	3.7801	4.0575	5.3120
	λ	324.26	206.81	192.66	327.99	305.57	233.40
	f	0.3481	1.7986	0.6370	0.00	0.00	0.00
	μ	-1.928	3.500	2.457	0.000	0.000	0.000
TDDFT- B3LYP/ CEP-121G	E_{exc}	3.7620	5.6754	5.9205	2.3664	3.3950	3.7218
	λ	329.57	218.46	209.41	523.93	365.20	333.13
	f	0.0086	0.0230	1.3920	0.00	0.00	0.00
	μ	-0.306	-0.192	-3.099	0.000	0.000	0.000
TDDFT- PBE1PBE/ CEP-121G	E_{exc}	3.7935	5.8010	5.9233	3.3978	3.5598	5.5093
	λ	326.83	213.73	209.32	364.90	348.29	225.05
	f	0.0136	0.0255	1.4271	0.00	0.00	0.00
	μ	-0.383	-0.567	-3.136	0.000	0.000	0.000

Tableau26 : Energie d'excitation (E_{exc}), en eV, la force d'oscillateur (f), longueur d'onde de transition (λ), en nm, et le moment de transition (μ) en Debye des états excités singulets et triplets.

Méthode	Propriété	S1	S2	S3	T1	T2	T3
TDHF/ SDD	E_{exc}	3.75	4.55	5.54	3.89	4.21	5.32
	λ	330.56	272.55	223.64	318.50	294.80	233.04
	f	0.248	0.000	0.102	0.000	0.000	0.000
	μ	-1.622	0.000	1.170	0.000	0.000	0.000
CIS/ SDD	E_{exc}	3.86	5.96	6.61	1.83	3.85	5.37
	λ	321.29	207.92	187.67	675.88	321.81	230.77
	f	0.3148	1.5304	0.4804	0.00	0.00	0.00
	μ	-1.825	-3.237	1.730	0.000	0.000	0.000
TDDFT- B3LYP/ SDD	E_{exc}	3.87	5.16	5.56	2.42	3.54	5.11
	λ	320.13	240.42	223.56	511.52	350.48	242.69
	f	0.0146	0.0850	0.0392	0.00	0.00	0.00
	μ	-0.393	0.744	-0.536	0.000	0.000	0.000
TDDFT- PBE1PBE/ SDD	E_{exc}	3.90	5.27	5.66	3.51	5.17	5.43
	λ	317.90	235.33	219.00	352.96	239.54	228.22
	f	0.022	0.088	0.042	0.00	0.00	0.00
	μ	-0.474	0.832	0.553	0.000	0.000	0.000

Courbes des surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités.

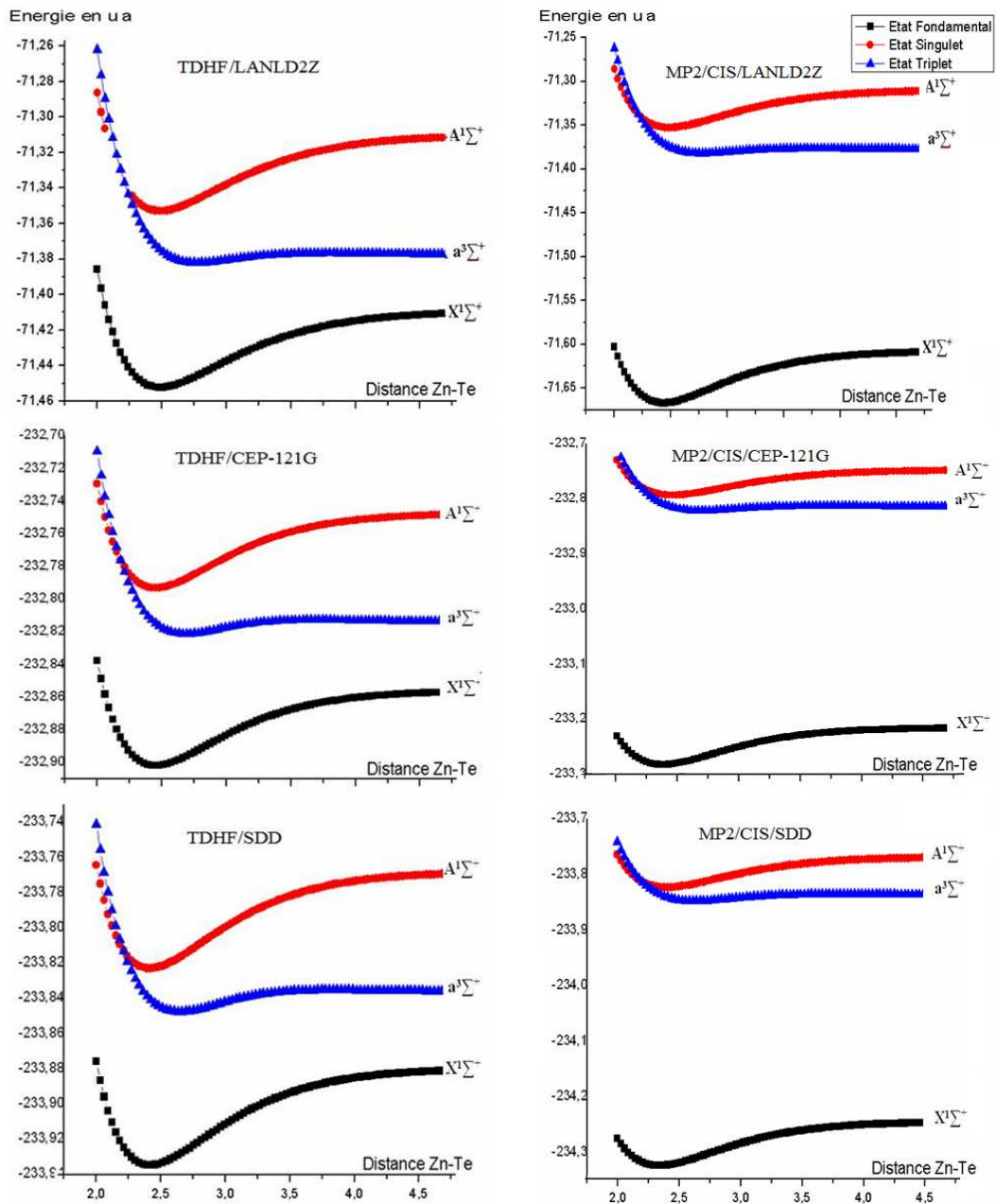


Figure 22 : Courbes de surface d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités tracées à différents niveaux de calcul HF.

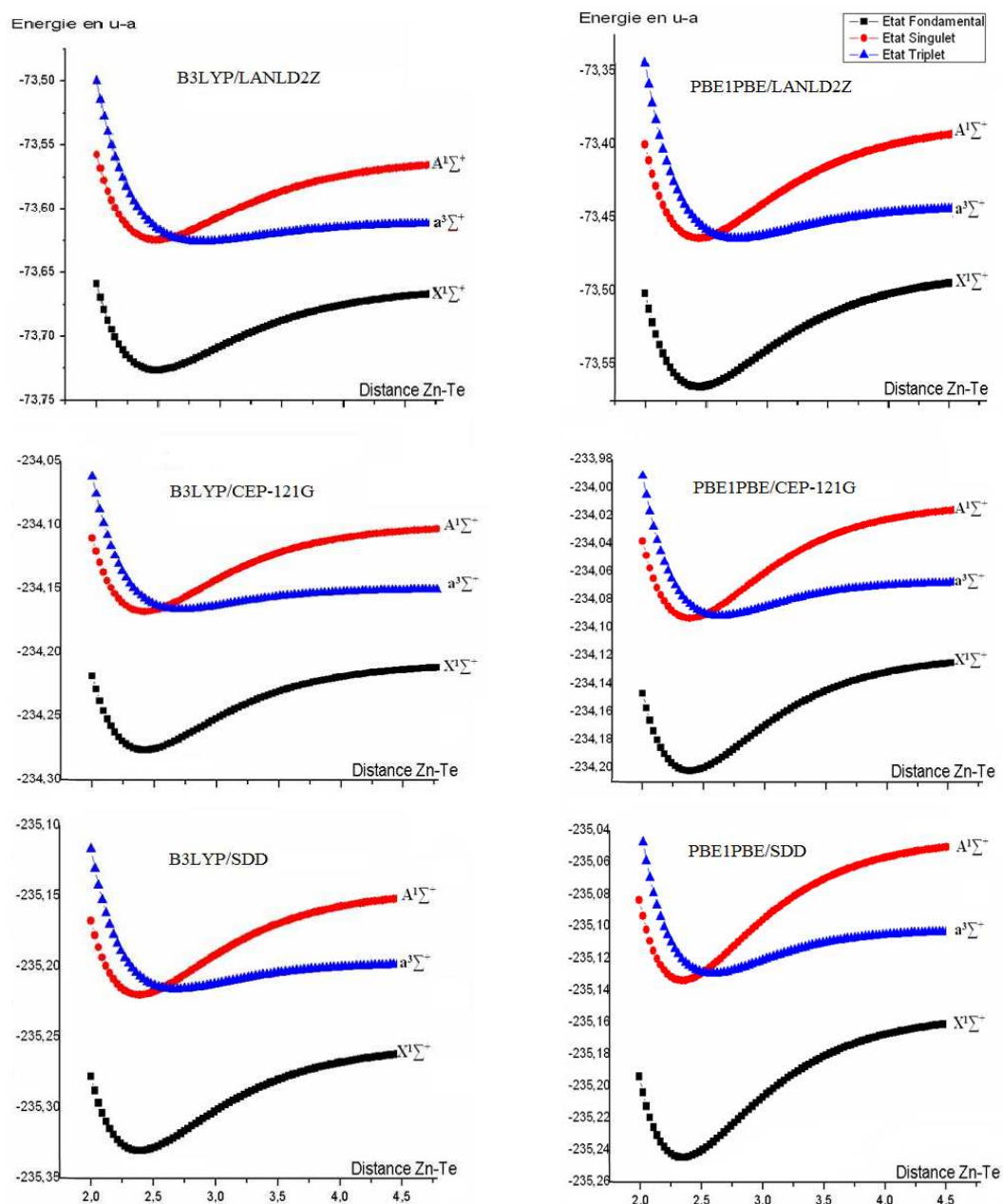


Figure 23 : Courbes de surface d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités tracées à différents niveaux de calcul DFT.

Les courbes de surface d'énergie potentielle tracées avec les différents modèles montrent que l'énergie de l'état triplet est inférieure à celle de l'état singulet ; cela peut être interprété en utilisant la notion du trou de Fermi. Celle-ci suggère que deux électrons de spins opposés ont plus tendance à se repousser l'un de l'autre que s'ils possèdent des spins parallèles.

La méthode TDHF (Fig. 22), donne l'allure des courbes de surface d'énergie potentielle des états excités singulet et triplet la plus correcte, car on remarque que l'état triplet apparaît avant l'état singulet.

Les états excités trouvés à l'aide de la méthode CIS (Fig. 22), sont des états métastables qui ont tendance à avoir une longue durée de vie par rapport aux états instables.

On remarque un croisement entre les états excités singulet et triplet dans les courbes de surface d'énergie potentielle données par la méthode TDDFT avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE (Fig. 23). Cela serait dû aux perturbations rationnelles et à la tendance à émettre un photon (*fluorescence*) [20].

La probabilité d'une telle transition entre deux états électroniques de multiplicité différente ou croisement d'intersystèmes est proportionnelle à l'intensité du couplage spin-orbite et elle est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet.

A l'aide du logiciel ADF07, les forces d'oscillateur, les contributions des transitions, les énergies d'excitation et les moments de transition pour les états excités singulets et triplets sont représentés dans les tableaux 27 et 28.

Tableau 27 : Propriétés des états excités singulet et triplet obtenus avec TDDFT-GGA-PBE/TZP.

Etats excités	Transition majoritaire	Contribution (%)	E_{exc} (eV)	f	μ (Debye)
$A^1\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 4s^+$	32.8	6.09	1.241	-2.884
$B^1\Sigma^+$	$2pi \rightarrow 3pi$	50.2	8.09	0.254	0.1563
	$2s^+ \rightarrow 4s^+$	78.3			
$C^1\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 5s^+$	11.7	9.37	0.311	-1.163
	$3s^+ \rightarrow 5s^+$	69.2			
	$1s^+ \rightarrow 4s^+$	8.8			
	$2s^+ \rightarrow 4s^+$	5.2			
$D^1\Pi$	$3s^+ \rightarrow 3pi$	72.7	8.51	0.339	-1.276
	$1pi \rightarrow 4s^+$	16.9			
$E^1\Pi$	$2pi \rightarrow 8s^+$	94.2	11.15	0.535	-1.399
$a^3\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 4s^+$	98.6	2.51	0.000	0.000
$b^3\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 3pi$	85.4	7.44	0.000	0.000
$c^3\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 6s^+$	95.9	9.33	0.000	0.000
$d^3\Sigma^-$	$2pi \rightarrow 3pi$	100	4.11	0.000	0.000
$e^3\Sigma^-$	$2pi \rightarrow 4pi$	100	7.83	0.000	0.000
$f^3\Delta$	$2pi \rightarrow 4pi$	99.9	7.66	0.000	0.000
$g^3\Delta$	$1de \rightarrow 4s^+$	99.9	7.84	0.000	0.000

Tableau 28 : Propriétés des états excités singulet et triplet obtenus avec TDDFT-GGA-BLYP/TZP

Etats excités	Transition majoritaire	Contribution (%)	E_{exc} (eV)	f	μ (Debye)
$A^1\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 4s^+$	64.3	4.06	0.123	-1.111
	$2pi \rightarrow 3pi$	35.0			
$B^1\Sigma^+$	$2pi \rightarrow 3pi$	56.0	6.04	1.064	-2.683
	$3s^+ \rightarrow 4s^+$	27.2			
	$2s^+ \rightarrow 4s^+$	5.6			
$C^1\Sigma^+$	$2s^+ \rightarrow 4s^+$	85.1	7.79	0.261	-1.169
	$3s^+ \rightarrow 5s^+$	8.5			
$D^1\Pi$	$2pi \rightarrow 5s^+$	99.6	5.89	0.083	-0.756
$E^1\Pi$	$3s^+ \rightarrow 3pi$	82.4	8.42	0.354	1.309
	$2pi \rightarrow 7s^+$	8.6			
$a^3\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 4s^+$	99.3	2.51	0.000	0.000
$b^3\Sigma^+$	$2pi \rightarrow 4pi$	99.5	7.43	0.000	0.000
$c^3\Sigma^+$	$3s^+ \rightarrow 5s^+$	93.8	8.34	0.000	0.000
$d^3\Sigma^-$	$2pi \rightarrow 3pi$	100	4.47	0.000	0.000
$e^3\Sigma^-$	$2pi \rightarrow 4pi$	100	7.79	0.000	0.000
$f^3\Delta$	$2pi \rightarrow 3pi$	100	4.36	0.000	0.000
$g^3\Delta$	$1De \rightarrow 4s^+$	99.9	7.41	0.000	0.000

L'examen du tableau 27 montre que la transition dominante pour l'état excité $A^1\Sigma^+$ correspond à une force d'oscillateur égale à 1.241 et à une énergie égale à 6.09eV. Elle est attribuée à la transition entre la HOMO et vers la LUMO+1. La transition la moins intense détient une énergie d'excitation de 8.51eV.

Pendant les transitions nous remarquons une diminution du moment de transition. Les transitions permises obtenues sont de nature $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ et $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$. Les moments de transitions portés dans le tableau 28 pour les états excités triplets sont nuls, car les règles de sélection interdisent les transitions optiques entre les niveaux de multiplicité différente (singulet-triplet).

L'analyse du tableau 28 montre que la transition dominante pour les états excités singulets correspond à une force d'oscillateur égale à 1.064. Elle est attribuée à la transition électronique HOMO \rightarrow LUMO+1. La transition la moins intense possède une énergie d'excitation égale à 4.06eV. Elle correspond à la transition électronique entre la HOMO-2 et la LUMO.

4. Conclusion

A partir de notre étude de la molécule ZnTe et de ses états excités, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

-La corrélation entre les calculs et l'expérience est vérifiée.

-Les résultats obtenus avec le logiciel ADF07 sont meilleurs que ceux issus de l'utilisation de G03. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de l'évaluation de la distance internucléaire Zn-Te.

-Avec G03, les résultats les plus probants sont obtenus avec la base LANL2DZ (G03), mais celle-ci gèle beaucoup d'électrons.

-Pour les fréquences de vibration, nous avons obtenu des valeurs plus basses, situées dans le domaine infrarouge lointain. Ce qui confirme que ZnTe est employé dans la détection de THZ (domaine entre IR et micro-ondes).

-Les grandeurs énergétiques (D_e , AE) estimées par nos calculs G03 sont plus proches des valeurs expérimentales.

-Le fait le plus notable est la remarquable performance de la fonctionnelle GGA-BLYP, implantée dans ADF07, dans la détermination de propriétés structurales et énergétiques souvent en bon accord avec les données expérimentales existantes.

-Les calculs DFT effectués à l'aide de l'ADF07 sont plus précis que ceux réalisés par le programme G03.

-La méthode TDDFT donne souvent de bons résultats par rapport aux autres méthodes et montre, dans le cas de notre molécule, que, si cette dernière est soumise à une excitation, elle peut se désexciter en émettant des photons par fluorescence. Les transitions permises obtenues sont de nature : $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ et $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$.

Bibliographie

- [1] P.C. Kalita, K.C. Sarma, H.L. Das, J. Assam Sci. Soc. 39, 117 (1998).
- [2] P. Winnewisser, U. Jepsen, M. Schall, V. Schiya, H. Helm, Appl. Phys. Lett. 70, 3069 (1997)
- [3] A.B. Kashyout, A.S. Arico, P.L. Antonucci, , F.A. Mohamed; Antonucci, Mater. Chem. Phys., 51, 130(1997).
- [4] F .Zenia, R. Levy-Clement, V. Manoz, K. Ernst, I. Kaiser, M.C. Luxsteiner, R. Konenkamp ; Thin Solid Films, 361-362, 49 (2000).
- [5] M .Nishio, K. Hayashida, O. Guo, H. Ogawa, Appl. Surf. Sci. 169/170, 223. (2001a)
- [6] M. Nishio, , T. Tanaka, O. Guo, H. Ogawa; Recent Adv. Appl. Phys., 2, 69(2001b)
- [7] T. Tanaka, Y. Matsuno, , Y. Kume, M. Nishio , O.Guo, H. Ogawa; Physica Status Solid, C1, 1026 (2004).
- [8] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, Theoret. Chem. Accounts 99, 231 (1998).
- [9] H.-J. Flad, F. Schautz, Y. Wang, M. Dolg, A. Savin, Eur. Phys. J. D 6, 243 (1999).
- [10] R Pekoz, S Erkoç Physica E 40, 2921 (2008)
- [11] Gaussian 03, Revision A.1, M.J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [12] G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler, J. Comp. Chem.. 22, 931 (2001).
- [13] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 109, 8218 (1998).
- [14] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, and D. R. Salahub, J. Chem. Phys. 108, 4439 (1998).
- [15] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, J. Phys. Chem. 96, 135 (1992).
- [16] R. C. Sharma, Y. A. Chang: J. Cryst. Growth 88, 192(1988).
- [17] T. Mahalingam, V. S. John, S. Rajendran, P. J. Sebastian, Semicond. Sci. Technol.17,465 (2002).
- [18] De Maria, G goldfringer ,P malspimo ,L amdpiacente, V mass spectrometric study of gaseous molecules ZnS,ZnSe and ZnTe trans faraday sac 62,2146(1965).

- [19] H. Hartmann R. Mach and B. selle ; in current in materials science, vol 9 topic Ed, E Kaldis North Holland Amsterdam , pp1-414,(1982).
- [20] CLEFS CEA- N° 52 « *Fluorecsence des nanocristaux* » été 2005.

Chapitre V
Etude des spectres électroniques
de ZnTe

1. Introduction

Nos connaissances sur les états excités des molécules sont surtout dues à la spectroscopie classique. Néanmoins, le nombre de niveaux observables par ces méthodes est limité, en particulier du fait des règles de sélection optique.

Parmi celles-ci, l'interdiction de transitions optiques entre niveaux de multiplicité différente fait que la position relative de ces niveaux reste souvent mal connue. Cette interdiction est valable à l'approximation du couplage L. S. (Russell-Saunders) qui, elle-même, est d'autant plus stricte que le système a peu d'électrons.

La symétrie permet également, en utilisant la théorie des groupes, de déterminer si une transition est permise ou interdite.

L'intensité de la transition est mesurée par la force d'oscillateur :

$$f = \frac{2}{3\omega} \left| \langle i | \mathbf{r} | f \rangle \right|^2 \quad (1)$$

La transition est :

- interdite de spin si $f \approx 10^{-4}$.
- interdite d'espace, permise par couplage avec les vibrations si $f \approx 10^{-2}$.
- permise si $f \approx 1$.

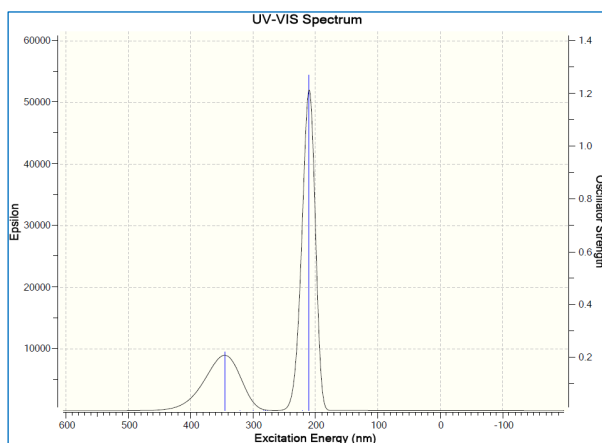
La spectroscopie UV-Visible permet d'interpréter ou de prévoir très facilement le nombre de bandes sur un spectre électronique.

Afin de couvrir l'ensemble du domaine spectral UV-Visible, les spectres d'absorption ont été calculés en TDHF, CIS et TDDFT, comme excitations à partir des minima obtenus en DFT et méthode ab initio. De ces calculs, deux grandeurs reliées directement aux spectres seront tirées : l'énergie des transitions électroniques et la force de l'oscillateur (f) correspondante.

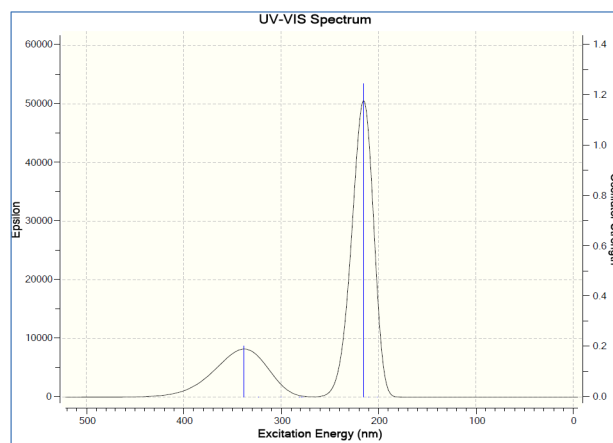
2. Spectres UV-VISIBLE de la molécule ZnTe

Les spectres ci-dessous sont issus des calculs au moyen des méthodes TDHF, TDDFT et CIS avec les bases LANL2DZ, CEP-121G et SDD, réalisés à l'aide du logiciel G03.

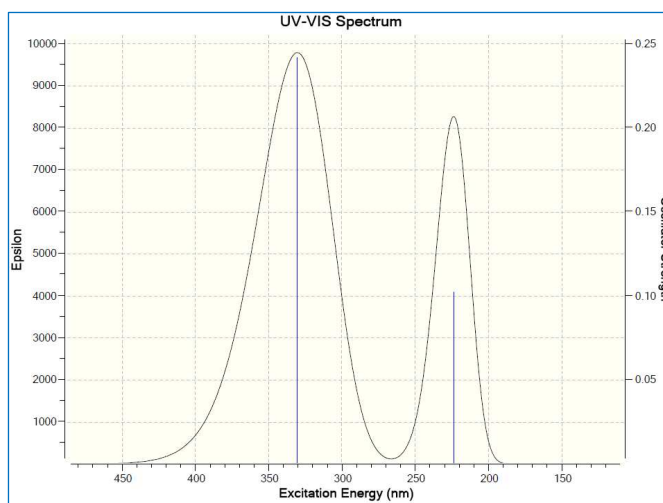
Méthode TDHF



LANL2DZ



CEP-121G



SDD

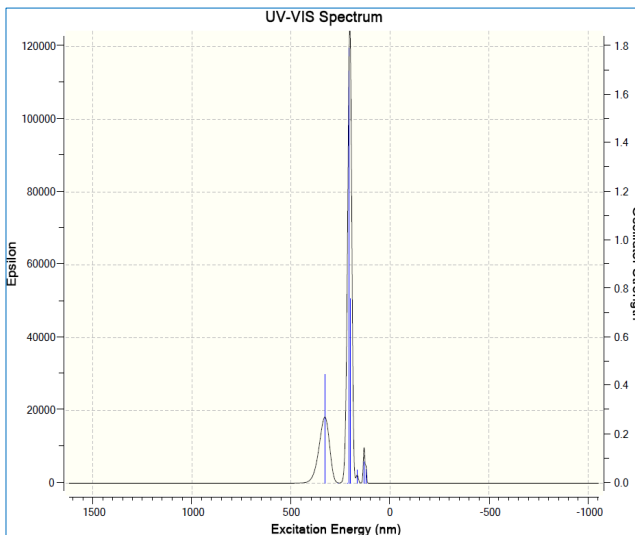
L'analyse de ces spectres montre que, dans tous les cas, deux bandes apparaissent.

Avec la base LANL2DZ, la première bande est moins intense (aux alentours de 350 nm) ; elle correspond à la convolution de plusieurs transitions liées à la transition d'un électron des niveaux inférieurs aux niveaux supérieurs. La seconde bande apparaît vers 210 nm.

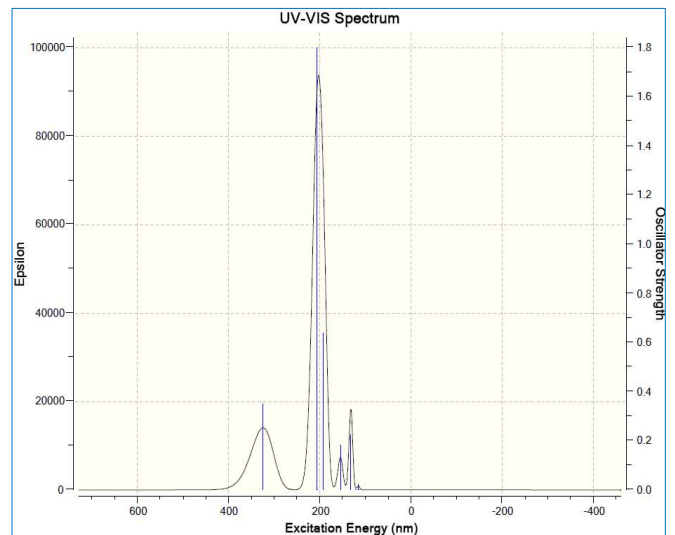
Avec la base CEP-121G, la bande la plus intense est vers 215,33nm ; la deuxième est aux environs de 337,29nm.

Avec la base SDD, nous remarquons deux bandes à peu près similaires à 223,64 nm et 330,56 nm.

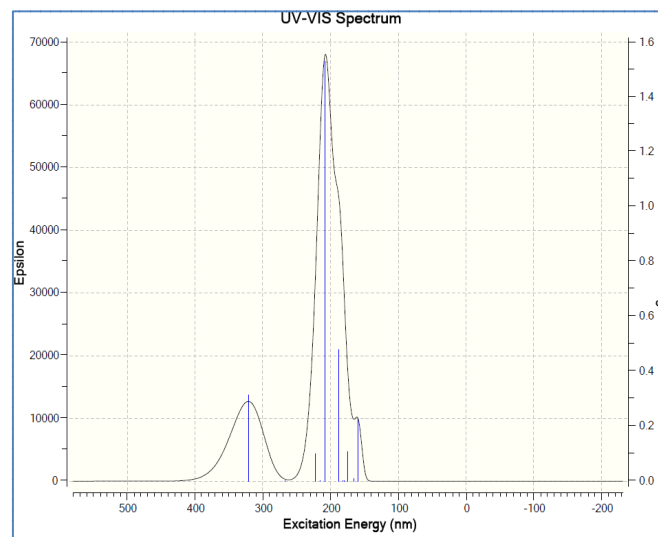
Méthode CIS



LANL2DZ



CEP-121G



SDD

L'examen de ces spectres indique :

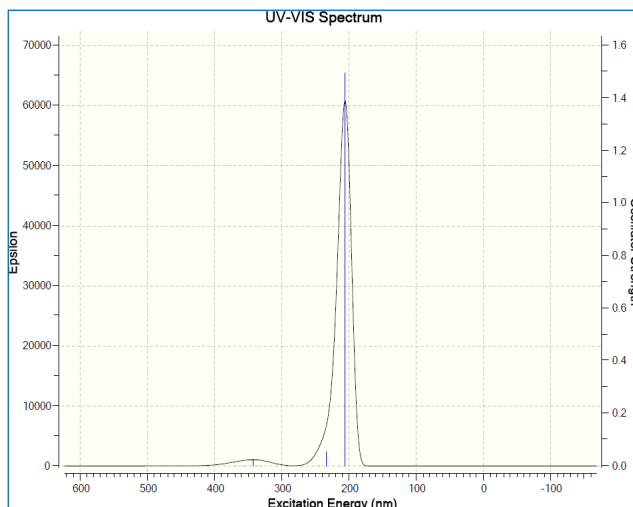
Avec la base LANL2DZ, nous distinguons trois bandes :

la première est moins intense (aux alentours de 328 nm), la seconde est la bande caractéristique située vers 205nm et la troisième est au voisinage de 198nm.

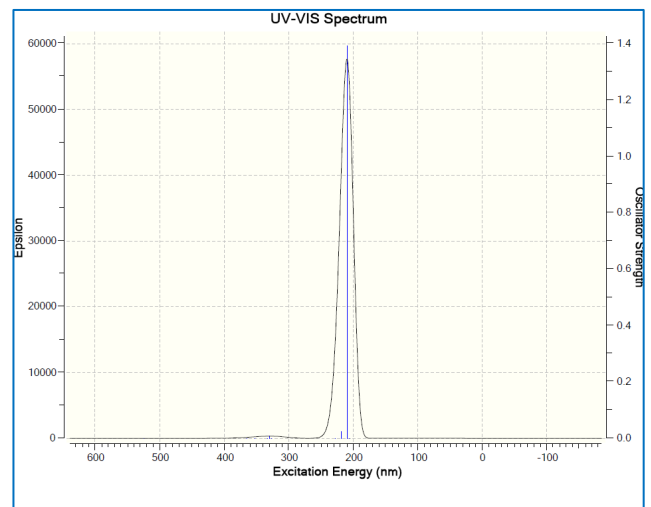
Avec la base CEP-121G, il apparaît également trois bandes : la première est vers 192 nm, la deuxième est la plus intense (aux environs de 206nm) et la troisième est la moins intense (aux alentours de 324nm).

La base SDD donne aussi trois bandes : la première est vers 187 nm, la deuxième est la plus intense vers 207 nm et la troisième est aux environs de 321nm.

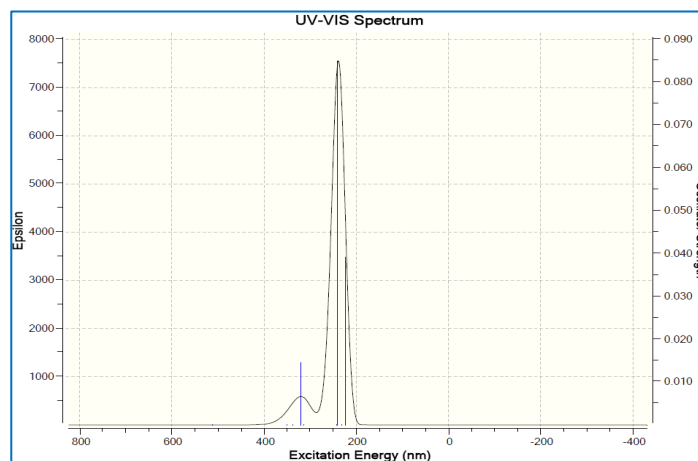
Méthode TDDFT-B3LYP



LANL2DZ



CEP-121G



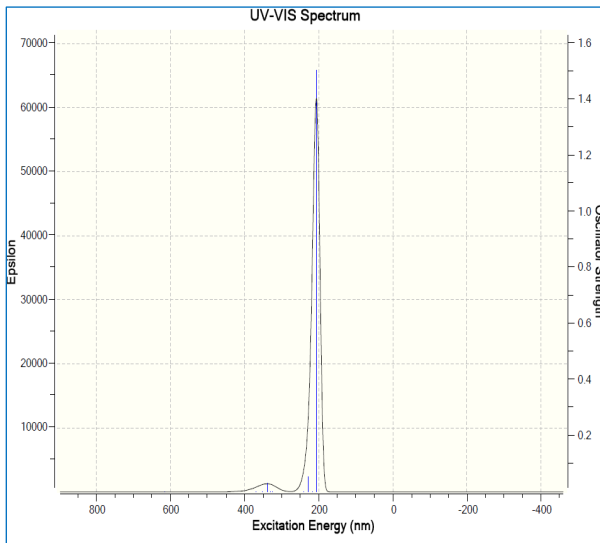
SDD

En utilisant la base LANL2DZ, nous remarquons une bande intense aux alentours de 205 nm.

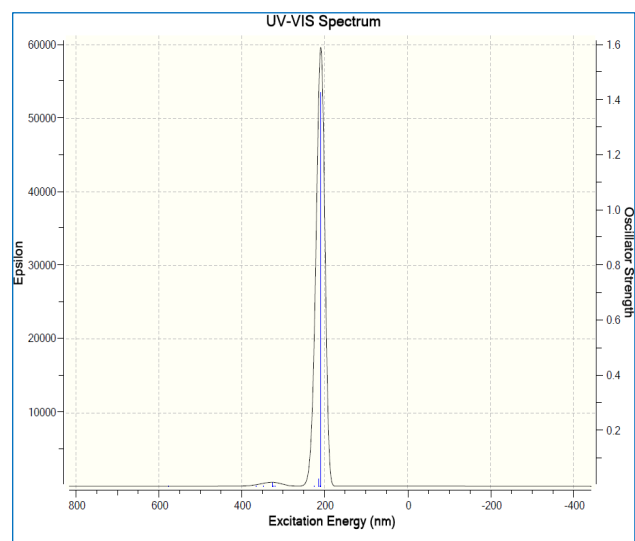
Avec la base CEP-121G, une bande caractéristique vers 209nm peut être distinguée.

Les bandes obtenues avec la base SDD sont moins intenses que celles correspondant aux bases précédentes ; elles sont aux environs de 223nm et 240nm.

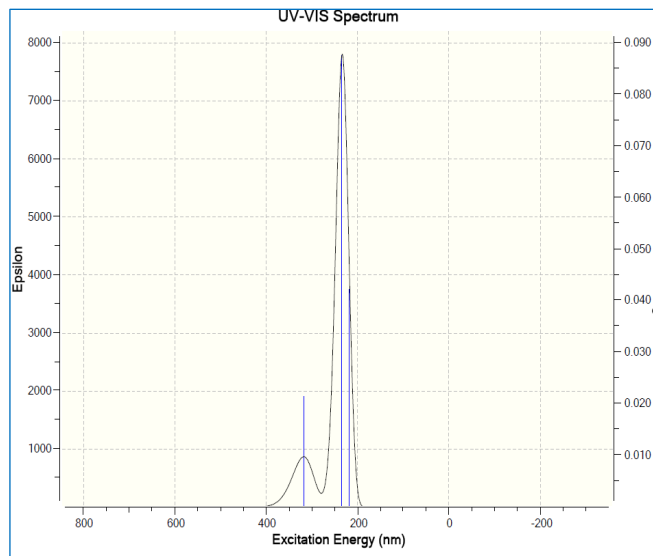
Méthode TDDFT-PBE1PBE



LANL2DZ



CEP-121G



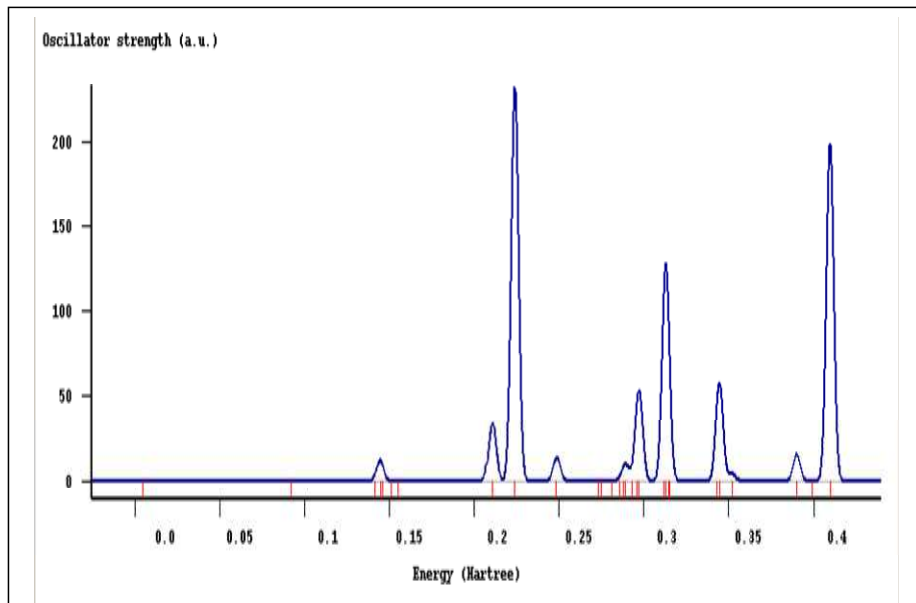
SDD

Avec la base LANL2DZ, une bande intense vers 206.13 nm apparaît.

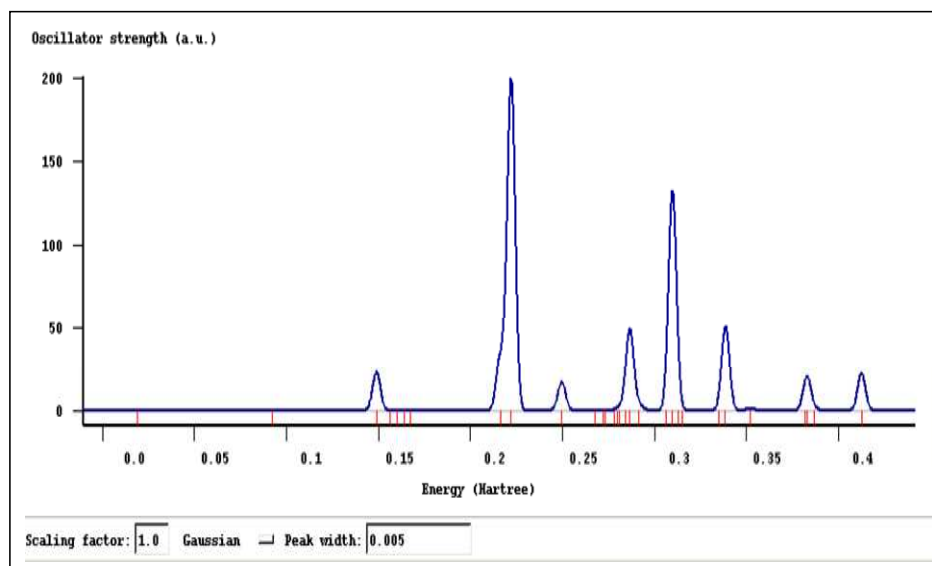
Avec la base CEP-121G, une bande caractéristique est obtenue vers 209 nm.

L'emploi de la base SDD conduit à deux bandes moins intenses par rapport à celles obtenues avec les autres bases ; elles sont aux environs de 223nm et 240nm.

Les spectres de ZnTe obtenus à l'aide du programme ADF (07) sont représentés ci-dessous :



Méthode TDDFT-GGA-PBE/TZP

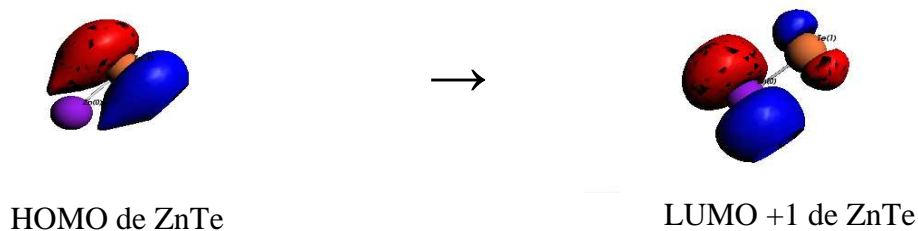


Méthode TDDFT-GGA-BLYP/TZP

La bande caractéristique dans les deux spectres précédents correspondent aux symétries $A^1\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+$ respectivement.

Transition majoritaire:

Le pic caractéristique correspond à la transition:



Les spectres électroniques obtenus à l'aide des deux logiciels G03 et ADF 07 sont relatifs aux transitions :

HOMO-2 → LUMO

HOMO-1 → LUMO+1

HOMO → LUMO

3. Constantes spectroscopiques de ZnTe:

Quelques constantes spectroscopiques comme la distance internucléaire et l'énergie de dissociation de l'état fondamental et du premier état excité, calculées avec les différentes méthodes et bases (cf. chapitre IV), sont rapportées dans les tableaux 29,30 et 31.

L'examen de ces derniers appelle les constatations suivantes :

La méthode TDDFT avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE et les différentes bases, donne les même valeurs pour distances interatomiques à l'équilibre pour l'état fondamental et le premier état excité ($r_e'' = r_e'$). La distance internucléaire r_e demeure inchangée au cours de la transition. La molécule ZnTe décrit donc un chemin "vertical" sans variation de la valeur de r : c'est le premier cas du principe de Franck Condon.

Dans le cas de la méthode TDHF, les courbes de surface d'énergie potentielle ne se déduisent pas l'une de l'autre selon une translation verticale, $0 \rightarrow 0$ de telle sorte que $r_e' > r_e''$: deuxième cas du principe de Franck Condon.

D'après la méthode CIS, $r_e' \gg r_e''$, la molécule tend vers l'ionisation :

Troisième principe de Franck Condon.

L'énergie de dissociation du premier état excité, obtenu au moyen des différentes méthodes et des bases utilisées, est inférieure à celle de l'état fondamental ; ce qui est en bon accord avec le principe de Franck Condon.

Tableau29 : Distance interatomique (r_e) et énergie de dissociation (D_e).

r_e est donné en Å et D_e en eV.

Etats électroniques	TDHF/LANL2DZ		CIS/LANL2DZ		TDDFT/LANL2DZ			
	r_e	D_e	r_e	D_e	B3LYP		PBE1PBE	
	r_e	D_e	r_e	D_e	r_e	D_e	r_e	D_e
Etat fondamental	2.4895	1.165	2.4394	1.682	2.4857	1.742	2.4518	2.119
Premier état excité	2.6310	1.106	2.9390	0.810	2.4844	1.660	2.4505	2.014

Tableau30 : Distance interatomique (r_e) et énergie de dissociation (D_e). r_e est donné en Å et D_e en eV.

Etats électroniques	TDHF CEP-121G		CIS/ CEP-121G		TDDFT/CEP-121G			
					B3LYP		PBE1PBE	
	r_e	D_e	r_e	D_e	r_e	D_e	r_e	D_e
Etat fondamental	2.4521	1.252	2.3740	1.842	2.4189	1,834	2.3926	2.226
Premier état excité	2.6020	1.249	2.8174	1.170	2.4200	1.768	2.4353	2.139

Tableau31 : Distance interatomique (r_e) et énergie de dissociation (D_e). r_e est donné en Å et D_e en eV.

Etats électroniques	TDHF /SDD		CIS/ SDD		TDDFT/SDD			
					B3LYP		PBE1PBE	
	r_e	D_e	r_e	D_e	r_e	D_e	r_e	D_e
Etat fondamental	2.4152	1.491	2.3521	2.199	2.3891	2.000	2.3672	2.411
Premier état excité	2.6155	1.485	2.7205	1.442	2.3900	1.932	2.3600	2.406

4. Conclusion

Le calcul des énergies de dissociation de l'état fondamental et des états excités et leurs distances à l'équilibre par différentes méthodes et bases nous a permis d'examiner les trois cas du principe de Franck Condon.

Les spectres issus des calculs à l'aide du programme ADF diffèrent de très peu de ceux donnés par la méthode TDDFT avec le logiciel G03.

Les résultats obtenus à partir de la méthode TDDFT sont souvent en bon accord avec le premier cas de Franck Condon qui donne les transitions verticales.

Conclusion générale et Perspectives

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'application de la spectroscopie électronique à la molécule diatomique ZnTe et à ses états excités.

Pour cerner et déterminer le maximum des propriétés de ce composé, nous avons aussi défini le comportement des atomes Zn, Te et de leurs ions Zn^+ , Zn^{++} , Te^- et Te^{--} .

Pour calculer le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique adiabatique de ZnTe, Il fallait considérer également les systèmes ZnTe ioniques qui sont $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$.

ZnTe appartient aux systèmes II-V qui ont attirés une énorme attention grâce à leurs propriétés optiques. Ces systèmes sont employés dans les domaines de la biologie et de la médecine (imagerie multicolore de tissus biologiques, suivi de macromolécules individuelles en milieu cellulaire et marquage de tumeurs).

Le travail réalisé dans ce mémoire nous a permis d'appliquer plusieurs méthodes de calcul précises implantées dans les deux programmes G03 et ADF (07), de comparer leurs résultats, d'introduire les effets relativistes et de mettre en évidence leur influence.

En tenant compte des effets relativistes dans les modèles théoriques, il serait possible de mieux appréhender les propriétés physiques et chimiques des composés contenant des éléments lourds.

La relativité introduit d'importantes modifications de la structure électronique de valence et ouvre la voie aux études théoriques qui contribuent à l'interprétation des données expérimentales.

Ce travail a donné lieu aux résultats suivants :

Pour les systèmes ioniques $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$, nous avons constaté que la fonctionnelle B3LYP est préférable pour l'étude de la distance internucléaire et de la fréquence de l'ion $ZnTe^+$. Elle donne des résultats en meilleur accord avec ceux obtenus avec la méthode CCSD(T) considérée comme référence.

En ce qui concerne l'ion $ZnTe^-$, la fonctionnelle PBE1PBE présente une bonne performance proche de CCSD (T).

Il faut noter également que l'influence de la prise en charge complète des effets relativistes est importante pour les systèmes $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$.

Pour les énergies de dissociations des deux systèmes, il n'y a pas de convergence distincte entre les résultats obtenus et la nature des bases et des méthodes utilisées. La méthode MP2 donne des énergies de dissociation proches de celles obtenues au niveau CCSD(T) pour les deux systèmes ZnTe^+ et ZnTe^- .

Les constatations précédentes montrent que les méthodes DFT sont conseillées dans l'étude des composés contenant des atomes lourds en raison de leur précision et de leur faible coût.

Concernant la molécule ZnTe dans son état fondamental, la corrélation entre les calculs et l'expérience est vérifiée pour les propriétés énergétiques et structurales déterminées.

La distance internucléaire Zn-Te obtenue au moyen de la méthode GGA-BLYP implantée dans le logiciel ADF est en excellent accord avec la valeur expérimentale.

Les méthodes CCSD(T) et CASSCF rassemblées dans le logiciel G03 donnent des énergies de dissociation en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les meilleurs résultats pour l'affinité électronique sont fournis par la méthode B3LYP.

Les calculs DFT à l'aide du logiciel ADF (07), sont plus précis que ceux réalisés par le programme Gaussian (G03), notamment pour la détermination de la distance internucléaire et l'énergie de dissociation.

Pour les états excités, les calculs quantiques nous ont aidés à mieux comprendre les phénomènes d'interaction lumière matière. Les transitions permises sont de nature $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ et $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ et la transition principale est entre la HOMO et la LUMO+1.

La méthode TDDFT donne souvent de bons résultats par rapport aux autres. Elle a montré dans le cas de la molécule ZnTe , que si cette dernière est soumise à une excitation, elle peut se désexciter en émettant par fluorescence des photons.

Les perspectives de ce travail sont diverses. Il serait possible d'approfondir et de compléter les travaux des systèmes étudiés et de considérer d'autres systèmes diatomiques et polyatomiques, avec de nouvelles méthodes comme GVB qui décrit bien les énergies de dissociation.

Appendice I
Méthode de la mécanique quantique

1. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, le traitement de tout système moléculaire polyélectronique, comportant n électrons et M noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps et relative aux états stationnaires. Celle-ci s'écrit:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien non relativiste décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire comprenant des électrons de coordonnées (r) et des noyaux de coordonnées (R) s'écrit pour des particules considérées comme des masses ponctuelles en unité atomique (**ua**):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_K^M \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K<L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (2)$$

L'opérateur hamiltonien du système (2) et $\Psi_{(r,R)}$ sont des fonctions des coordonnées électroniques(r) et nucléaires(R), cela rend la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger (1) pour les systèmes moléculaires, très complexe. Elle n'a de solutions exactes que pour des cas simples, tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. De ce fait, la résolution de l'équation (1) nécessite de faire appel aux approximations suivantes:

-L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

-L'approximation de Born Oppenheimer [2] (approximation adiabatique) qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'utilisation de la dernière approximation permet d'exprimer $\Psi(r, R)$ sous forme de produit de fonctions électroniques $\Psi_e(r, R)$ et nucléaires $\Psi_N(R)$.

La résolution de l'équation (1) se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (3)$$

E_e est l'énergie électronique et \hat{H}_e représente l'hamiltonien électronique dont l'expression est:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $\sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j , et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations, celles-ci portent généralement sur la simplification de l'hamiltonien \hat{H}_e ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e .

1.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock [3, 4,5] repose essentiellement sur le modèle à particules indépendantes, qui associe aux électrons des fonctions monoélectroniques Φ_K appelées orbitales moléculaires (OM). La fonction d'onde polyélectronique Ψ d'un système non radicalaire à nombre pair (n) d'électrons (à couches complètes), s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrique (déterminant de Slater [6]) de spinorbitales moléculaires $\Phi_{i\alpha}$ et $\Phi_{i\beta}$ notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [7].

$$\Psi_e = \left| \Phi_1 \quad \bar{\Phi}_1 \quad \Phi_2 \quad \bar{\Phi}_2 \dots \dots \Phi_m \quad \bar{\Phi}_m \right| \quad (5)$$

L'énergie électronique totale du système associée à cette fonction d'onde Ψ_e est:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (6)$$

De plus si la fonction Ψ_e est normée, la relation (6) devient:

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \quad (7)$$

En introduisant l'opérateur monoélectronique de cœur $\hat{h}^c(i)$, qui décrit le mouvement de l'électron i dans le seul champ des M noyaux et qui s'exprime par l'expression:

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (8)$$

Nous obtenons:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

Le développement de la relation (7) nous conduit à l'expression suivante de l'énergie:

$$E_{el} = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (10)$$

Dans laquelle h_{kk}^c , J_{kl} et K_{kl} représentent respectivement les intégrales: de cœur, coulombiennes et d'échange, données par les relations ci-dessous:

$$h_{kk}^c = \langle \Phi_k(i) | \hat{h}^c(i) | \Phi_k(i) \rangle \quad (11)$$

$$J_{kl} = \left\langle \Phi_k(i)\Phi_k(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_l(j)\Phi_l(j) \right\rangle \quad (12)$$

$$K_{kl} = \left\langle \Phi_k(i)\Phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_k(j)\Phi_l(j) \right\rangle \quad (13)$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta^2 E > 0$) doit être réalisée en respectant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde, en posant:

$$\langle \Phi_k / \Phi_l \rangle = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{si } k = l \\ 0 & \text{si } k \neq l \end{cases} \quad (14)$$

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet la résolution de ce problème et conduit aux équations de Hartree-Fock [3, 4,5]:

$$\hat{F}(i)\phi_k(i) = e_k(i)\phi_k(i) \quad (15)$$

où \hat{F} est l'opérateur monoélectronique de Fock:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (16)$$

$\hat{h}^c(i)$ étant l'opérateur monoélectronique de cœur, $\hat{J}_l(i)$ est l'opérateur monoélectronique coulombien de Hartree donné par l'expression:

$$\hat{J}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_l(j) d\tau_j \right] \Phi_k(i) \quad (17)$$

et $\hat{K}_l(i)$ est l'opérateur d'échange de Fock-Dirac défini comme suit:

$$\hat{K}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_k(j) d\tau_j \right] \Phi_l(i) \quad (18)$$

1.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [8], introduite par Roothaan pour simplifier les équations de Hartree-Fock, consiste à exprimer chaque orbitale moléculaire Φ_K comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) φ_t , et s'exprime comme suit:

$$\Phi_k = \sum_{r=1}^N C_{rk} \varphi_r \quad (19)$$

Où N est la dimension de la base utilisée.

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan, auxquelles on applique encore une fois le principe variationnel : on minimise l'énergie totale par rapport aux coefficients du développement et on obtient les équations :

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (20)$$

e_k est l'énergie de l'OM Φ_k .

S est la matrice de recouvrement: $S_{rs} = \langle \varphi_r / \varphi_s \rangle$.

F est la matrice de Fock qui a pour éléments F_{rs} donnés par l'expression:

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/su) \right] \quad (21)$$

où h_{rs}^c est l'intégrale monoélectronique de cœur, P_{tu} est un élément de la matrice densité:

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (22)$$

et (rs/tu) représentent les intégrales de répulsion électronique, données par:

$$(rs/tu) = \iint \varphi_r^*(i) \varphi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_t(j) \varphi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock- Roothaan peuvent être simplifiées dans le cas de fonctions de base orthogonales en une équation matricielle aux valeurs propres:

$$F C_k = e_k C_k \quad (24)$$

1.3. Calcul SCF (Self Consistent Field)

Bien que les équations de HFR simplifient le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectronique, leur résolution n'est pas facile, à cause de l'opérateur de Fock dont dépend des solutions des équations elles-mêmes.

Pour pouvoir régler ce problème, on suppose que le système est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente.

La procédure de résolution est donc itérative et dite SCF. Ainsi, un jeu de coefficients d'essai C_{rk}^0 est choisi, permettant le calcul des éléments F_{rs} et par la suite, la résolution de l'équation (24)

L'énergie totale E s'écrit:

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K < L}^M Z_K Z_L \quad (25)$$

2. Méthodes ab initio

Dans les méthodes de type ab initio [9], la résolution des équations HFR se fait sans aucune approximation. Les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement sans introduire des paramètres ajustables déterminés empiriquement. Bien que tous les électrons et toutes les intégrales soient pris en compte.

3. Corrélation électronique :

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Elle suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres électrons. L'écart entre les résultats Hartree-Fock et ceux obtenus à partir de la solution exacte de l'équation de Schrödinger représente, par définition, ces effets de corrélation :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (26)$$

Ceux-ci pouvant être d'une grande importance, l'étude de la plupart des propriétés d'un système moléculaire, en particulier contenant des ions métalliques [10] nécessite la prise en compte de ces effets.

La fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [11] l'énergie de corrélation qui en découle est appelée « corrélation dynamique ».

Les effets de corrélation à longue distance contribuent, à l'énergie de « Corrélation statique ». A cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons et mal décrire le processus dissociatif entre deux atomes.

Les méthodes dites (post Hartree Fock) intègrent la corrélation électronique soit grâce à un traitement perturbatif de la fonction d'onde SCF (méthode de Möller – plesset), soit en faisant appel à une fonction d'onde corrélée décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants (méthodes multiconfigurationnelles).

3.1. Méthodes Post-HF

a. Méthode des perturbations de Møller - Plesset (MP) [12,13]

La théorie des perturbations Møller-Plesset est une procédure systématique adaptée aux systèmes polyélectroniques pour la détermination de l'énergie de corrélation électronique. Elle est basée sur la théorie des perturbations à plusieurs corps développée par Rayleigh et Schrödinger.

Cette méthode notée MPn : n entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie Généralement de 2 à 6.

Dans cette approche, l'hamiltonien du système polyélectroniques s'écrit comme étant la somme de l'hamiltonien d'ordre zéro \hat{H}^0 et de l'opérateur de perturbations \hat{H}^1 :

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (27)$$

Avec

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elec} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu<\nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (28)$$

Et

$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (29)$$

Nous aurons donc:

$$\hat{H}^1 = \sum_{\mu<\nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (30)$$

\hat{J}_j et \hat{K}_j Sont les opérateurs de Coulomb et d'échange.

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental est donnée par l'expression:

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots \quad (31)$$

E_0^0 étant l'énergie à l'ordre 0, donnée par:

$$E_0^0 = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (32)$$

ε_i est l'énergie de la spinorbitale i.

E_0^1 , E_0^2 , E_0^3 et E_0^4 Sont respectivement les corrections énergétiques aux premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes ordres.

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation du deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est très efficace et requière dans la pratique, des temps de calculs acceptables, proportionnels à N^5 , où N est le nombre d'électrons du système étudié.

L'énergie donnée par la méthode de Møller-Plesset, peut être inférieure à l'énergie réelle du système, contrairement aux autres méthodes post-HF.

Les méthodes MPn prennent en compte que la corrélation dynamique alors que les aspects de corrélation statique nécessitent d'introduire une description multiconfigurationnelle.

b.Méthodes multiconfigurationnelles

La méthode la plus complète pour prendre en compte la corrélation électronique est l'interaction de configurations IC [14], qui propose que la fonction d'onde totale électronique Ψ_{IC} de l'état fondamental ou des états excités, d'un système polyélectronique, soit une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater Φ_k représentant chacun une configuration possible de distribution électronique sur toutes les orbitales atomiques occupées ou virtuelles.

$$\Psi_{ci} = C_0 \Phi_0 + \sum_{ia} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (33)$$

Où Φ_0 est la configuration Hartree Fock, Φ_i^a et Φ_{ij}^{ab} sont les excitations simples et doubles respectivement. Les orbitales occupées i, j sont remplacées par les orbitales non occupées a, b .

Les méthodes couplé-cluster (CC) [15] se basent sur la fonction d'onde à n électrons comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. De manière analogue à la méthode CI, la base de fonctions ainsi que la série d'opérateurs sont tronqués, ce qui conduit à différents niveaux de calculs : CCD, CCSD, CCSDT (où S, D, T signifient respectivement simple, double ou triple excitation). Les calculs de type

CC très coûteux en temps et en matériel, ne sont utilisés que pour des molécules de taille moyenne.

c. Méthode de l'espace actif complet

La méthode appelée –Complete Active Space-(CAS) [16] se base sur une partition des orbitales moléculaires occupées en deux groupes correspondant à leur utilisation pour la fonction d'onde. On attribue pour chaque groupe de symétrie d'orbitales moléculaire les jeux d'orbitales suivantes :

- Orbitales inactives (nombre d'occupation égal à deux)
- Orbitales actives (nombre d'occupation variable)
- Orbitales externes (non occupées)

La fonction d'onde CAS est donc construite comme combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisie en respectant bien sûr la symétrie et le spin du système étudié. Pour un nombre n_i orbitales inactives, n_a d'orbitales actives, et N_a d'électrons actifs, la fonction d'onde CAS se présente comme suit :

$$(\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 \dots (\varphi_{n_i})^2 (\varphi_{n_i+1}, \dots, \varphi_{n_i+n_a})^{N_a} \quad (34)$$

La procédure variationnelle d'optimisation des coefficients CI et des orbitales moléculaires de la fonction CAS est dite méthode CASSCF. Cette dernière permet une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro pour les systèmes avec des niveaux électroniques quasi-dégénérés. Bien qu'elle prenne en compte que la corrélation statique.

Les techniques post-HF efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation. Cependant à l'heure actuelle, la majeure partie d'entre-elles sont trop lourdes pour être applicables à des grands systèmes. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60 qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs

quantiques de la structure électronique de la matière. Elle est basée sur une approche totalement différente du traitement de la corrélation électronique par rapport aux méthodes post-HF.

On trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas –Fermi-Dirac [17-19] en 1927 et les études fondamentales de Slater [20] ; son formalisme repose sur la description d'un système non pas à l'aide de la fonction d'onde, mais plutôt par la densité électronique $\rho(r)$.

$$\rho(r) = N \int \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (35)$$

La forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (36)$$

-Le premier terme représente la fonctionnelle énergie cinétique déduite par Thomas et Fermi.

-Le deuxième terme donne la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.

-Le dernier terme est l'intégrale coulombienne correspondant à la fonctionnelle énergie de répulsion électronique.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce au théorème énoncé par Hohenberg et Kohn [21].

4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont démontré que toutes les propriétés d'un système, dans un état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$, On écrit alors :

$$E = E[\rho] \quad (37)$$

L'introduction de la densité électronique ρ comme variable d'état est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [21].

- La densité d'électrons est suffisante pour déterminer, à une constante additive près, le Potentiel v dans lequel ces électrons se déplacent.

- la densité ρ exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système.

Tout comme la connaissance de la fonction d'onde Ψ , dans la méthodologie HF suffit pour déterminer l'énergie exacte E du système, la densité ρ suffit pour atteindre les propriétés de l'état fondamental d'un système à n électrons. En effet ρ détermine le nombre total N d'électrons et le potentiel v (celui des noyaux) dans lequel ces électrons se déplacent et par conséquent, l'hamiltonien complet du système.

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (38)$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, définie indépendamment du potentiel extérieur

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (39)$$

et l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité en appliquant le principe variationnel.

4.2. Formalisme de Kohn-Sham

En 1965 Kohn et Sham [22] proposent des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn, afin de calculer l'énergie cinétique de manière rigoureuse.

La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (40)$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spinorbitales et leur nombre d'occupation. D'après le principe de Pauli: $0 \leq n_i \leq 1$.

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (41)$$

En remplaçant n_i par 1 dans (40) et (41), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions par:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (42)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (43)$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité en fonction de $T_S[\rho(r)]$ comme suit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (44)$$

Avec:

$$E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (45)$$

La dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ donne le potentiel d'échange et de corrélation $v_{XC}(r)$:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (46)$$

Les calculs aboutissent à un système à N équations monoélectronique dites équations de Kohn et Sham. Elles s'expriment par:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (47)$$

\hat{h}_{eff}^{KS} est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, et s'écrit comme suit:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \quad (48)$$

$v_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (49)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de façon itérative, et permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles utilisées sont déduites à partir de données expérimentales. On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, NLD et hybrides.

4.3. Familles de fonctionnelles

a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » [23] stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (50)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [24]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder [25] pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Il existe aussi l'approximation LSD (Local Spin Density), qui permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β [26].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = \int [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] \varepsilon_{XC}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] dr \quad (51)$$

L'énergie d'échange-corrélation est formée de deux contributions, l'une définit le terme d'échange et l'autre celui de corrélation:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = E_X^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (52)$$

Les méthodes locales sont à priori mieux adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

b. Fonctionnelles NLD (Non Local Density Approximation)

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Les approches les plus importantes sont les méthodes du gradient généralisé.

-Approximations du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA) inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA. Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (53)$$

Les fonctionnelles f dépendent non seulement de la densité ρ_α et ρ_β mais aussi de leurs gradients $\nabla\rho_\alpha$ et $\nabla\rho_\beta$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes, lesquels seront résolus individuellement:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (54)$$

L'énergie d'échange avec correction de gradient est donc :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (55)$$

-Fonctionnelles d'échange GGA

Perdew a proposé en 1985 un modèle pour l'énergie d'échange qui a seulement 1% d'erreur, ce modèle a été simplifié par Perdew et Wang en 1986 [27], et ils ont proposé une formule simple pour la fonction F et sont arrivés à:

$$E_X^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr \quad (56)$$

Avec: $F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/5} \quad (57)$

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2K_f\rho} \quad (58)$$

$$K_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (59)$$

a, b et c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont respectivement 1.296, 14 et 0.2.

En 1988, Becke [28] a aussi proposé une autre formule de F, elle s'écrit:

$$F^{B88} = \frac{bS_\sigma^2}{1 + 6bS\sigma \sinh^{-1} S_\sigma} \quad (60)$$

Où σ dénote les électrons α et β , et b est une constante égale à 0.0042 u.a.

-Fonctionnelles de corrélation GGA

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée est celle de Lee, Yang et Parr (1988) LYP [29], qui n'est pas développée sur le gaz uniforme d'électron, et qui a pour forme:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 dr \quad (61)$$

où

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (62)$$

$$\delta = C\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (63)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (64)$$

et a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533 et d = 0.349.

Perdew et Wang [30-31] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN, exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_C(r_S) + H_1(t, r_S) + H_0(t, r_S)] \quad (65)$$

$\varepsilon_C(r_S)$ est la densité d'énergie de corrélation VWN.

$$\text{et:} \quad \frac{4}{3} \pi r_S^3 = \frac{1}{\rho} \quad (66)$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho K_S} \quad (67)$$

$$g = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2} \quad (68)$$

$$K_S = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (69)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (70)$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_C(r_S) - C_C(0) - 3C_X/7] \exp \left[-100g^4 \frac{k_S^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (71)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_C(r_S)/g^3\beta^2) - 1} \quad (72)$$

avec $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_C(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_C(0) = 0.004235$ et $C_X = -0.001667$.

Il faut signaler que ces fonctionnelles de corrélation introduisent la partie dynamique de la corrélation électronique.

c. Fonctionnelles hybrides

Il reconnu que le développement de fonctionnelles d'échange de grande qualité peut améliorer considérablement la performance de l'approche DFT. De plus la méthode HF est capable de donner l'échange exact, qui peut être utilisé en DFT dans un autre contexte pour aboutir à des résultats beaucoup plus intéressants.

Les fonctionnelles (DFT/HF) hybrides, représentent l'hybridation entre la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation de l'approximation du gradient généralisé et le terme d'échange de Hartree-Fock.

Becke [32-33] (1993) a introduit des fonctionnelles hybrides en se référant à l'approximation de la connexion adiabatique [34-36], Cette dernière permet de relier le système interagissant ($\lambda=1$) avec le système non interagissant ($\lambda=0$). L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (73)$$

Le premier terme pour ($\lambda=0$) représente l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock, qui a même signification que le premier terme donné dans l'expression suivante de la méthode half-half, proposée par Becke:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (74)$$

Le deuxième terme pour ($\lambda=1$) est donné par l'approximation LSD dans la méthode du « half-half ».

L'expression finale de la méthode B3 est:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (75)$$

a, b et c sont des paramètres ajustables qui ont pour valeurs:

$$a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81.$$

En remplaçant dans l'expression E_{XC}^{B3} la fonctionnelle de corrélation PW91 [30-31] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [29], Stephens et ses collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP [37]. Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1-c) E_C^{LSD} \quad (76)$$

a, b et c sont les mêmes paramètres ajustables de la fonctionnelle de Becke (B3).

Parmi les développements récents, des efforts ont été faits pour mettre au point des nouvelles fonctionnelles hybrides. PBE0 [38], a été développée, qui part d'une fonctionnelle GGA, la fonctionnelle PBE [39], à laquelle on intègre 25% d'échange HF.

Le modèle PBE0 dérive maintenant du choix de $n=4$

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} - \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (77)$$

5. Le choix de la base

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que le temps de calculs.

Pour obtenir des résultats ab initio fiables, les fonctions de base doivent fournir une très bonne approche de la fonction d'onde exacte (à proximité des noyaux et à grande distance)- Nous distinguons deux types de bases habituellement utilisées dans un calcul ab- initio:

- Celles formées par les orbitales de Slater.
- Celles formées par les orbitales gaussiennes.

a. Bases d'orbitales de Slater (STO) : Slater Type Orbital [40]

Les orbitales de Slater, ont été les premières orbitales utilisées. Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogénoïdes par la relation suivante:

$$\Phi_{n',l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (78)$$

ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater, défini par:

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n'a_0} \quad (79)$$

Nous distinguons plusieurs types de bases STO :

- Les bases dans lesquelles chaque OA est représentée par une seule STO, sont minimales et dites simple Zêta (SZ). Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.
- Les bases double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ),..., dans lesquelles chaque OA est représentée respectivement par deux, trois,..., STO.
- Souvent, une combinaison de ces deux types de bases est utilisée: les orbitales de cœur sont représentées dans la base SZ tandis que les orbitales de valence sont représentées dans la base DZ.

Les bases STO, présentent un bon comportement au voisinage du noyau et à grande distance. Cependant, elles compliquent le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques.

b. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO): Gaussian Type Orbital [41]

En 1950, Boys a développé les fonctions gaussiennes, d'expression générale:

$$g_A(\alpha, u, v, w) = N(\alpha, u, v, w) x_A^u y_A^v z_A^w e^{-\alpha_A^2} \quad (80)$$

α représente l'exposant positif de la gaussienne portée par un centre A et N le facteur de normalisation.

u , v et w sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme $l = u+v+w$ définit la symétrie de la GTO:

$l=0$, la gaussienne est de symétrie « s ».

$l=1$, la gaussienne est de symétrie « p ».

$l=2$, la gaussienne est de symétrie « d ».

c. Autres bases

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople, ..., etc. [42].

Huzinaga [43], a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO φ_t comme une combinaison linéaire de GTO g_A telle que:

$$\varphi_t = \sum_A a_A g_A(\alpha_A) \quad (81)$$

α_A et a_A sont respectivement les exposants et les coefficients des GTO.

La base minimale STO-3G a été utilisée, ses OA sont des orbitales de Slater qui sont remplacées chacune par une combinaison linéaire de trois gaussiennes d'où la notation STO-3G.

Contrairement aux STO, les fonctions gaussiennes simplifient le calcul des intégrales biélectroniques et les intégrales à quatre centres.

Le problème, est que les fonctions gaussiennes ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage et à grande distance du noyau, donc il faut plusieurs gaussiennes pour avoir la même précision qu'avec une seule orbitale de Slater, Pour remédier à ce problème, une solution judicieuse a été introduite par Dunning [44-45] et qui consiste à construire des fonctions contractées qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes primitives.

d. Fonctions contractées

Une fonction contractée CGTO (Contracted Gaussian Type Orbital) s'écrit:

$$\varphi_k = \sum_i a_{ik} g_i \quad (82)$$

g_i étant une gaussienne primitive [46].

a_{ik} étant le coefficient de contraction de la gaussienne g_i et φ_k est la fonction contractée.

Selon le nombre de fonctions contractées qui interviennent dans la construction de la base, nous pouvons obtenir différents types de bases:

- une base minimale [47] ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- une base de type N-Zêta (NZ), (N = D, T, Q) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées [47].

Les bases 3-21G, 6-31G constituent des exemples de bases split-valence

e. Bases de Pople [48]

Dans les bases de Pople, chaque orbitale atomique de cœur est représentée par une seule fonction de N gaussiennes tandis que chaque orbitale atomique de valence est représentée au total par X gaussiennes réparties sur une, deux ou trois fonctions.

f. Bases tenant compte de la corrélation électronique

Ces bases sont développées par Dunning et ces collaborateurs [44-45], elles sont dénotées :

Cc-pvXz (X=D, T, Q....)

cc : corrélation consistant

PVDz : valence polarisée double zêta

g. Fonctions de polarisation [49]

C'est une extension de la base en incluant des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental (p pour l'hydrogène, d pour le carbone, ..., etc.). Elles servent à décrire l'hybridation et la polarisation du nuage électronique. L'inclusion des orbitales de polarisation est représentée par une étoile (*) pour les atomes lourds et deux étoiles (**) pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

h. Fonctions diffuses [50]

Ce sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome. Elles sont indispensables dans l'étude des ions négatifs et des molécules comportant des liaisons fortement ioniques. L'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par (+) et pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène par (++).

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930)
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 509; *ibid*, **34**, 1293 (1929).
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, “Approximate Molecular Orbital Theory”,
Mc Graw-Hill (Ed.), New York, **12**, 31 (1970).
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [9] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 275 (1960).
- [10] The challenge of d and f Electrons: theory and computation, ACS Symposium
series, 394, D.R.Salahub, M.C.Zerner (EDS).
- [11] Knowles, P.J.; Schütz, M.; Werner, H.J. Ab initio methods for electron
correlation in molecules in *Modern method and algorithms of Quantum
Chemistry*, Volume 1, publication series of the John von Neumann Institut for
Computing (NIC), (2000).
- [12] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [13] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp*, **10**,1
(1976).
- [14] A. szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, p.231, Mac Grawhill
(ED) New-York(1982).
- [15] J. A. Pople, R. Krishnan, H.B.Schlegel, and, and, and J.S Binkley, *Int. J.
Quant. Chem. XIV*, **545** (1978).
- [16] B. O. Roos, *European Summerschool in Quantum Chemistry*, Book II, Chap
Iv, p332,(2000) .
- [17] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [18] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*. **6**, 602 (1926).
- [19] P.A.M. Dirac, *proc. Camb. Phil. Soc*, **26**,376 (1930).
- [20] j.C.Slater, *Phys. Rev.*, Dirac, **81**,385 (1951).

- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., **136**, 864(1964).
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [23] J. C. Slater, «The Self Consistent Field For Molecules Solids», Vol. 4 McGraw-Hill, Book Company, New York, (1974).
- [24] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, Can. J. Phys., **58** (1980) 1200
- [25] D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45** (1980) 566
- [26] R.G.Parr, W.Yang, Density Functional Theory of Atoms in Molecules, Oxford, University Press, New-York, (1989).
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. B, **33**, 8800(1986).
- [28] A. D. Becke, Phys. Rev. B, **38**, 3098 (1988).
- [29] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic structure of solid”, P. Ziesche, H. Eschrig (Ed.), Academie Verlag, Berlin, (1991).
- [31] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic Density Functional Theory”, Recent Progress and new directions, J.F.Dobson, G.Vignale, M.P.Das (Ed),Plenum Press, New-York, (1998).
- [32]A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372 (1993).
- [33]A. D. Becke, Int.J.Quantum Chem. Symp, **28**,625 (1994).
- [34]A. D. Becke, J. Chem. Phys., **88**, 1053 (1988).
- [35]- A. D. Becke, J.Chem. Phys. 107, 8554 (1997).
- [36]- H. L. Schmider and A. D. Becke, J. Chem. Phys. **108**, 9624(1998).
- [37] Becke, A.D. Phys. Rev. A, **98**, 5648 (1993).
- [38] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, Phys. Rev, Lett. **77**, 3865 (1996).
- [39] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, Phys. Rev, Lett. **78**, 1396 (1997).
- [40] J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57 (1930); **42**, 33 (1930).
- [41] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., **A200**, 542 (1950).
- [42] J. R. Lalanne, “Structure Electronique et Liaison Chimique”, Masson, Paris, (1992).
- [43] S. Huzinaga, J. Chem. Phys., **67**, 5973 (1977).
- [44] T. H. Dunning, J. Chem. Phys., **53**, 2823 (1970).
- [45] T. H. Dunning, J. Chem. Phys., **90**, 3700(1989).

- [46] B. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chem. Acta*, **17**, 199 (1970).
- [47] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
- [48] J. A. Pople, "Modern Theoretical Chemistry", H. F. Schaefer (Ed.), New York, Plenum Press, **4** (1977).
- [49] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **27**, 209 (1974).
- [50] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **4**, 294 (1983).