

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



Thèse

Présenté pour l'obtention du grade Docteur en science
En : Chimie

Option : Physique Chimie Théorique Chimie Informatique

Par : BENSIRADJ Nour El Houda

Sujet :

Etude théorique des états excités et de la spectroscopie électronique des systèmes chimiques et biologiques

Soutenu publiquement le, 23 / 05 / 2017, devant le jury composé de :

Mr. M. H. GUERMOUCHE	Professeur	à L'USTHB	Président
M^{me}. O.OUAMERALI	Professeur	à L'USTHB	Directrice
Mr. V.BARONE	Professeur	à L'ENS ITALIE	Examineur
Mr. Y.BOUHADDA	Professeur	à L'UMS De MASCARA	Examineur
Mr. A .ELKECHAI	Professeur	à L'U.M.M.T.O	Examineur
Mr. M .NEMOUCHI	Professeur	à L'USTHB	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été effectué au niveau du laboratoire de chimie théorique computationnelle et photonique de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, dans le cadre de l'école doctorale physique, chimie théorique et chimie informatique, sous la direction de madame Ourida OUAMERALI, Professeur à l'USTHB.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, le Professeur Ourida OUAMERALI, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et son soutien moral pour l'élaboration de ce travail. Malgré ses multiples obligations, en tant que directrice du laboratoire et responsable du Master (CTCS), le Professeur OUAMERALI m'a toujours aidée à surmonter les difficultés rencontrées tout au long de cette thèse. Qu'elle soit assurée de ma profonde considération.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Moulay Hassen GUERMOUCHE, Professeur à la Faculté de Chimie de l'USTHB et Directeur du laboratoire de Chromatographie qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le professeur Vincenzo BARONE, Directeur de l'ENS de pisa Italie, d'honorer de sa présence le jury de cette thèse. Je le remercie infiniment d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie très respectueusement Monsieur le professeur Youcef BOUHADDA, professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, qui a bien voulu être membre du jury et examiner cette Thèse.

Je tiens à adresser mes très vifs remerciements à Monsieur le professeur Aziz ELKECHAÏ, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour avoir accepté de participer à l'examen de ce travail.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Monsieur le professeur Messaoud NEMOUCHI, professeur à la Faculté de physique de l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi sincèrement, le Docteur Timon VICENTE, du département de physique du centre de recherche CSIC Madrid pour son accueil chaleureux, sa disponibilité et les moyens matériels et logiciels qui ont facilité ma tâche.

J'exprime mes très vifs remerciements à Messieurs : Karim MERABTI, Bop SHEIKH et Alexander ZANCHIT pour leur aide respective dans l'utilisation des programmes Molpro et Numerov.

Je remercie particulièrement Madame le Professeur Maria Luisa .SENENT.DIEZ, du CSIC Madrid pour son accueil et sa disponibilité.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de l'ECOLE DOCTORALE Physique Chimie Théorique Chimie Informatique qui ont contribué à ma formation particulièrement Madame le professeur D.HAMMOUTENE.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur Azzedine DHEKHIR pour son aide judicieuse pour la mise en forme de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues de l'Ecole Normale Supérieure, de Kouba, particulièrement Sara BENNEDJAI et Nafila Zouaghi pour leur soutien.

Je remercie également les chefs d'équipe de mon laboratoire Messieurs : M.REKHIS, M. MOUSSAOUI, et A .SAAL ainsi que les membres du laboratoire : S .REZZOUK, A.BOUROUINA, N.MASSOUT, Z.BENMESBAH, I.OUARED, M. EULMI, D. KHEFECHE, K.ZELLAGHI, A.SADI, S.BOUARAB, M. HADJ BEN ALI, S. MOUSSI et H. YOUCEFI pour la bonne ambiance du travail et les débats fructueux.

J'adresse mes meilleurs sentiments à mes chères amies chacun par son nom pour leur amitié et leur sympathie.

Enfin, mes remerciements, mais non les moindres, vont à toute ma famille et en particulier à mes parents qui m'ont aidée et supportée moralement tout au long de l'élaboration de cette thèse.

Sommaire

<i>Résumé</i>	1
<i>Abstract</i>	2
<i>Abréviations</i>	3
<i>Liste des Figures</i>	5
<i>Liste des Tableaux</i>	7
<i>Introduction Générale</i>	9

Chapitre I : Généralités sur la famille des composés II-VI

I. Introduction	17
II. Les différentes applications des composés de la famille II-IV	18
II .1. Les cellules photovoltaïques	18
II.2. Les dispositifs optoélectroniques	19
II.3. Le marquage fluorescent	19
III. Les principaux composés de la famille II-VI	20
III.1. Composé oxyde de zinc	20
III.2. Composé séléniure de zinc	21
III.3. Composé tellure de zinc	22
III.4. Composé tellure de cadmium	23
III.5. Composé tellure de mercure	24
VI. Composés étudiés	25
VI. Conclusion	27
Bibliographie	28

Chapitre II : Méthodes de calcul quantique

I. Introduction	34
II. Méthodes de calcul quantique	34
II .1. Equation de Schrödinger	34
II. 2. Méthodes ab initio	39
II.3.Corrélation électronique	39

II.3.1. Méthodes Post-HF	39
II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	42
III. Méthodes utilisées dans le calcul des états excités	48
III.1 .Méthode CIS	48
III.2.Méthode TDDFT	49
IV. Bases utilisées	54
a. Effets relativistes	54
b. Pseudopotentiels de Cœur	54
c. Bases pseudo potentielles	55
V. Logiciels utilisés	55
VI. Conclusion	56
Bibliographie	57

***Chapitre III: Etude de la spectroscopie électronique du système
ZnTe et ses ions $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$***

I. Introduction	61
II. Méthodes de calcul	62
III. Résultats et discussions	63
III.1 Etude de l'état fondamental de ZnTe ($X^1 +$), $ZnTe^+$ ($X^2 -$) et $ZnTe^-$ ($X^2 +$)	63
III.1.1. Optimisation de la géométrie	63
III.1.2.Energie d'ionisation et affinité électronique de ZnTe et ses ions	64
III.1.3.Energies de dissociation de ZnTe et se ions	65
III.2.Constantes spectroscopiques des états excités de ZnTe et ses ions	69
III.3. .Evolution des moments de transition	73
III.4. Propriétés des états excités de ZnTe et ses ions	75
IV. Conclusion	77
Bibliographie	79

Chapitre IV: Etude des clusters (ZnO)₆ substitués par le sélénium et le tellure

I. Introduction	83
II. Méthode de calcul	85
III. Résultats et discussions	86
III.1. Les propriétés énergétiques des clusters	86
III.2. Les paramètres géométriques	87
III.2.1. Forme A	88
III.2.2. Forme B	90
III.2.3. Forme C	92
III. 3. Spectre d'absorption et spectre d'émission	93
IV. Conclusion	101
Bibliographie	103

Chapitre V: Etude théorique des complexes [M (Te Ph)₂] [TMEDA]

I. Introduction	107
II. Méthode de calcul	108
III. Résultats et discussions	109
III.1. Optimisation des géométries	109
III.2. Energie de complexation des complexes étudiés	112
III.3. Détermination de la réactivité chimique des complexes étudiés	113
III.4. Spectres infrarouge	117
III.5. Spectres UV-visible	120
IV. Conclusion	123
Bibliographie	124
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	129

Appendice

Spectroscopie des molécules diatomiques	133
---	-----

Résumé

Les composés II-VI sur lesquels porte notre travail sont de la famille du Zinc et de l'oxygène qui ont fait dernièrement l'objet d'un grand nombre de recherches expérimentales et théoriques. Ils sont employés dans le développement des systèmes à énergie solaire, ainsi que la fabrication des diodes électroluminescentes (LED) émettant dans la région visible du spectre électromagnétique. Ces composés ont connu récemment un grand intérêt en raison de leurs applications prometteuses dans les dispositifs optoélectroniques et photoniques. Comme ils sont utilisés dans la luminescence électronique, la rectification optique et la fabrication des lasers, ils jouent également un rôle primordial dans l'analyse biologique et le diagnostic médical. Possédant l'avantage de détecter le rayonnement térahertz (THZ) ces derniers peuvent être utiles pour les applications en radiologie.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la spectroscopie électronique des systèmes contenant le tellure de zinc (ZnTe), ainsi qu'à la détermination de leurs états excités. Les travaux ont débutés par le calcul des différentes constantes spectroscopiques de l'état fondamental et des différents états excités du système diatomique ZnTe et ses ions $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$. Cette partie est terminée par l'étude et la présentation des courbes de surface d'énergie potentielle.

La deuxième partie présente les résultats obtenus sur des calculs effectués sur une série de clusters $(ZnO)_6$ à l'état pur et substitué par le sélénium puis le tellure. Les spectres d'absorption et d'émission sont présentés pour ces composés.

Les complexes $[M(TePh)_2][TMEDA]$ où $M=Zn, Cd, Hg$ sont choisis pour étude théorique de leurs propriétés structurales et énergétiques, ainsi que leur activité biologique et spectroscopie infrarouge et UV-Visible.

Les calculs sont effectués à l'aide des méthodes multiconfigurationnelles, ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces dernières sont regroupées dans les deux logiciels Molpro et Gaussian.

Mots-clés : ZnTe, $(ZnO)_6$, $[M(TePh)_2][TMEDA]$, états excités, spectroscopie électronique

Abstract

The compounds II-VI covered by our work are of the family of Zinc and oxygen, which was recently the subject of a large number of experimental and theoretical researches. They are used for the development of solar energy systems, as well as the manufacturing of light-emitting diodes (LED) emitting in the visible region of the electromagnetic spectrum. These compounds have recently attracted high interest due to their promising applications for optoelectronic and photonic devices. As they are used in electronic luminescence, optical correction and manufacture of lasers, they also play a lead role in biological analysis and medical diagnosis. Having the advantage of detecting terahertz radiation (THZ), such compounds can be useful for applications in radiology.

In the present work, we are interested in the study of the electronic spectroscopy of systems containing the Zinc telluride (ZnTe), as well as the determination of their excited States. The first job performed was the determination of the various ground state spectroscopic constants and the different excited states of the diatomic system ZnTe and its ions ZnTe^+ and ZnTe^- . This part was finished by studying and presenting the curves of potential energy surface.

The second part presents the results obtained from calculations carried out on a series of clusters $(\text{ZnO})_6$ in pure state and with substitution by selenium or tellurium. Absorption and emission spectra are presented for these compounds.

The complexes $[\text{M}(\text{TePh})_2][\text{TMEDA}]$ where $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ are chosen as a subject for theoretical study of structural and energetic properties, as well as biological activity and infrared and UV-Visible spectroscopy.

The calculations were performed using multiconfigurational methods and the density functional theory (DFT) as implemented in the two software packages Molpro and Gaussian.

Keywords: ZnTe, $(\text{ZnO})_6$, $[\text{M}(\text{TePh})_2][\text{TMEDA}]$, excited states, electronic spectroscopy

Liste des abréviations

AE	Affinité électronique
ALDA	Adiabatic Local Density Approximation
B3LYP	Becke 3-parameter Lee-Yong-Parr
CAMB3LYP	Handy and coworkers' long range corrected version of B3LYP
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
CI	Interaction de Configurations
CIS	Simple interaction Configuration
DFT	Density Functional Theory
eV	Electron volt
GGA	General Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IP	Ionization potential
IR	Infrarouge
LDA	Local Density Approximation
LED	Light-Emitting Diode
LR-TDDFT	The linear-response Time Dependent Density-Functional Theory

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Métal
M06	hybrid functional of Truhlar and Zhao
MCSCF	Multiconfiguration self consistent field
MP_x (X=2, 4)	Møller Plesset second and fourth order
OA	Orbitales Atomiques
OM	Orbitales Moléculaires
PBE0	Perdew, Burke et Ernzerhof
QDs	Quantum dots semiconductor
RHF	Restricted Hartree-Fock
SCF	Self Consistent Field
TDDFT	Time Dependent Density-Functional Theory
THZ	Rayonnement terahertz
TMEDA	Tetra méthylene diamine
Te ph	Tellure de phényle
u.a	unités atomiques
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
UV	Ultra Violet

Liste des Figures

Figure I.1	Famille des composés II-VI
Figure I.2	Structure cristalline Wurtzite
Figure I.3	Structure cristalline Blende
Figure III.1	Détermination de l'énergie de dissociation
Figure III.2	Courbes d'énergie potentielle de ZnTe déterminée avec différents modèles de chimie quantique
Figure III.3	Courbes d'énergie potentielle de ZnTe^+ déterminée avec différents modèles de chimie quantique
Figure III.4	Courbes d'énergie potentielle de ZnTe^- déterminée avec différents modèles de chimie quantique
Figure III.5	Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités de ZnTe
Figure III.6	Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités de ZnTe^+
Figure III.7	Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités de ZnTe^-
Figure III.8	Evolution des moments de transition de ZnTe
Figure III.9	Evolution des moments de transition de ZnTe^+
Figure III.10	Evolution des moments de transition de ZnTe^-
Figure III.11	Spectre d'absorption de ZnTe et ses ions
Figure VI.1	Géométries des formes pures cluster $(\text{ZnO})_6$
Figure VI.2	Clusters substitués
Figure VI.3	Spectres d'absorption des clusters substitués de la forme A

Figure VI.4	Spectres d'absorption des clusters substitués de la forme B
Figure VI.5	Spectres d'absorption des clusters substitués de la forme C
Figure VI.6	Spectres d'émission des clusters substitués de la forme A
Figure VI.7	Spectres d'émission des clusters substitués de la forme B
Figure VI.8	Spectres d'émission des clusters substitués de la forme C
Figure V.1	Géométries des ligands
Figure V.2	Géométries des complexes étudiés
Figure V.3	Energies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et énergie de gap (eV)
Figure V.4	Spectres infrarouge des complexes (méthode B3LYP)
Figure V.5	Transition majoritaire (méthode TDDFT-PBE0)
Figure V.6	Transition majoritaire (méthode TDDFT-CAMB3LYP)
Figure V.7	Spectres UV-visible (méthode TDDFT-PBE0)
Figure V.8	Spectres UV-visible (méthode CAMB3LYP)

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Principales propriétés des composés semi-conducteurs
Tableau I.2	Géométries des composés étudiés
Tableau III.1	Termes atomiques des atomes Zn, Te et de leurs ions
Tableau III.2	Valeurs des propriétés R_e , E_T , μ , et ϵ_e de ZnTe et ses ions ZnTe ⁺ et ZnTe ⁻
Tableau III.3	Energies des orbitales HOMO et LUMO et gap énergétique $E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$, potentiel d'ionisation (PI) et affinité électronique (AE) de ZnTe et ses ions
Tableau III.4	Energies de dissociations (D_e) de ZnTe et ses ions
Tableau III.5	Constantes spectroscopiques des différents états de ZnTe et ses ions
Tableau III.6	Energie d'excitation (E_{exc}), en eV, force d'oscillateur (f), longueur d'onde de transition (λ) en nm des états excités de ZnTe et ses ions
Tableau VI.1	Energies totales et le moment dipolaire des clusters
Tableau VI.2	Paramètres géométriques des trois clusters (Etat Fondamental).
Tableau VI.3	Paramètres géométriques des trois clusters (Etat Excité).
Tableau VI.4	Longueur d'onde (nm), Energie d'excitation (E , eV), Force d'oscillateur (f) et Contributions des transitions
Tableau V.1	Paramètres structuraux des complexes étudiés
Tableau V.2	Energies des ligands, métal, complexe (a.u), énergie de complexation (Kcal/mol)
Tableau V.3	Descripteurs de réactivité des complexes étudiés
Tableau V.4	Longueur d'onde (λ_{max} , nm), Energie d'excitation (E , eV), Force d'oscillateur, transition et caractère de la transition.



Introduction générale

«Le meilleur moyen d'avoir une bonne idée est d'en avoir beaucoup»

Linus Pauling (1901-1994)

Actuellement, plusieurs activités de recherche se développent autour de certains domaines intéressants qui sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique. Ces domaines touchent la santé de l'homme et son environnement.

Parmi ces derniers, citons celui des dispositifs électroluminescents [1,2] qui a connu une accélération considérable notamment dans la fabrication des diodes émettant dans l'UV, le visible et l'infrarouge [3-5] ainsi que les diodes laser [6].

Le domaine du rayonnement térahertz (THZ) enregistre un essor impressionnant et arrive pratiquement à la maturité technologique. Les nombreuses applications telles que les applications télécom, spectroscopiques, spatiales, l'imagerie et le contrôle non destructif [7,8] laissent entrevoir des perspectives d'avenir.

Les progrès dans le domaine de la médecine ne sont pas seulement le produit de la grande compréhension des processus biologiques. Ils sont également dus à la manière de la diffusion et de l'exploitation des résultats obtenus par la technologie. Les fluorophores sont des nanoparticules [9-12] permettant d'imager des cellules afin d'étudier leur fonctionnement et de visualiser des tumeurs cancéreuses. L'utilisation des fluorophores dans le cadre spécifique de la médecine constitue un des enjeux majeurs comme l'amélioration de la détection précoce de nombreuses pathologies [13-16] (cancers, maladies auto-immunes ou infectieuses) et l'augmentation de l'efficacité de leur traitement.

Le domaine du photovoltaïque (PV) a enregistré une grande évolution comme une solution non polluante et renouvelable. Ce domaine consiste en l'utilisation des cellules photovoltaïques à base de matériaux connus [17,18]. L'augmentation du rendement de conversion lumière/courant électrique passe par l'adaptation du rayonnement solaire à la sensibilité spectrale des cellules solaires.

Les composés issus de la famille II-VI sont présents dans tous les domaines d'application cités précédemment [19-27]. A cet effet, ils suscitent chaque jour un intérêt croissant du à leurs propriétés physico-chimiques et optiques.

De nombreuses publications scientifiques attestent récemment l'utilité de ces composés dans l'optoélectronique [28], l'imagerie précoce [29], les capteurs chimiques [30] et les cellules photovoltaïques [3].

Comme la plupart de ces travaux de recherche sont réalisés à l'état solide, nous avons procédé à une étude théorique des composés appartenant à la famille II-VI

à l'état moléculaire. En nous appuyons sur les études théoriques précédentes et les résultats expérimentaux existants, des calculs de chimie quantique de grande précision sont effectués.

Dans ce travail, nous étudions la spectroscopie électronique du système diatomique ZnTe et de ses ions ZnTe^+ et ZnTe^- . Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental et les différents états excités de ces systèmes sont calculées [32,33].

L'étude portera également sur une série de nanostructures $(\text{ZnO})_6$ employées dans les technologies énergétiques. Le sélénium et le tellure sont utilisés pour substituer les atomes d'oxygène [34]. La substitution engendre un changement des propriétés électroniques et énergétiques. Les spectres d'absorption et d'émission sont déterminés pour ces composés [35,36].

Les complexes $[\text{M}(\text{TePh})_2][\text{TMEDA}]$ où $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$ et Hg sont choisis pour l'étude théorique de leurs propriétés structurales et énergétiques [37]. Leur activité biologique et leur spectroscopie UV –Visible et infrarouge sont déterminées [38-42].

Les calculs sont réalisés à l'aide des méthodes post HF, ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces dernières sont regroupées dans les deux logiciels Molpro [43] et Gaussian [44]. La comparaison des résultats théoriques obtenus avec les données expérimentales existantes confirme la validité des calculs des travaux effectués.

Cette thèse se présente selon le plan suivant :

Après cette introduction générale, des généralités sur la famille de composés II-VI sont présentées dans le chapitre I.

Les méthodes de chimie quantique sont décrites dans le chapitre II.

Les résultats de l'étude de la spectroscopie électronique du système diatomique ZnTe et ses ions sont donnés dans le chapitre III.

Le chapitre IV porte sur l'étude des propriétés géométriques et énergétiques des clusters $(\text{ZnO})_6$ et la présentation de leurs spectres d'absorption et leurs spectres d'émission.

L'étude des complexes $[M (Te Ph)_2] [TMEDA]$ $M=Zn, Cd, Hg$ ainsi que la détermination de leur activité biologique et leurs états excités et spectres infrarouge est évoquée dans le chapitre V.

Le bilan des travaux réalisés et les perspectives sont rapportées dans la conclusion générale.

Bibliographie

- [1] J. Valenta, N. Lalic, J. Linnros, *Applied Physics Letters*.**84**, 1459, (2004).
- [2] M. C. Chong, L. Sosa-Vargas, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet & G. Schull. *Ordinary and hot electroluminescence from single-molecule devices: Controlling the emission color by chemical engineering*. *Nano Letters*. **21**, (2016).
- [3] K. Song, M. Mohseni, F. Taghipour, *Water Research* doi: **10.1016/03.003**, (2016).
- [4] J.W. Stouwdam and R.A. J. Janssen, *Journal Materials Chemistry*, **18**, 1889–1894, (2008).
- [5] J. Tang and E.H. Sargent, *Advanced Materials*, **23**, 12–29, (2011).
- [6] Z. Wang, C. Yu, W-D. Zhong, J. Chen, and W. Chen, *Optics Express* Vol. **20**, Issue 4, 4564-4573 ,(2012).
- [7] G.-J. Wilmink, J- E. Grundt, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* Volume **32**, Issue 10, 1074–1122, (2011).
- [8] S. Winnerl. *Journal of Infrared Milli Terahz Waves* **33**:431–454 (2012).
- [9] H. Wartlick, B. Spankuch-Schmitt, K. Strebhardt, J. Kreuter, K. Langer, , *Journal .Control. Release*, **3**, 483-495. (2004).
- [10] H. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, *Journal. Of American .Chemical. Society*, **128** (6), 2115–2120, (2006).
- [11] S- A Corr, Y- P Rakovich and Y-K Gun’ko, *Nanoscale Research Letters*, **3**, 87, (2008).
- [12] W. Yunqing, C. Lingxin, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **7**, 4, 385-402. (2011)
- [13] S. Santra, D.Dutta, G.A. Walter, B .M. Moudgil, *Technology in Cancer Research & Treatment* Volume **4**, Number 6, (2005)
- [14] A-M. Iga, J.H. P. Robertson, M .C. Winslet , and A- M. Seifalian, *Journal of Biomedicine and Biotechnology* Article ID 76087,(2007) .

- [15] A. Fu , W. Gu , B. Boussert , K. Koski , and all, *Nano Letters.*, 7 (1), 179–182. (2007).
- [16] S. Jiang, M. Kumara G. sammandhan and Y. Zhang, *Journal of The Royal Society. Interface*, 7, 3–18, (2010).
- [17] M. Hosenuzzaman , N.A. Rahim , J. Selvaraj, M. Hasanuzzaman, A.B.M.A. Malek, A. Nahar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol 41*, 284–297,(2015).
- [18] S. Jiao, Q. Shen, I. Mora-Seró, J. Wang ,Z. Pan, K. Zhao, Y. Kuga, X. Zhong, and J. Bisquert, *American .Chemical .Society. Nano*, 9 (1), 908–915,(2015).
- [19] A. Jager- Waldau, *Solar Energy Materials and Solar Cells* , Vol 95, Issue 6, 1509–1517, (2011).
- [20] S .Rawalekar, S. Kaniyankandy, S.Verma, and H-N. Ghosh, *Journal of Physical. Chemistry. C*, 115 (25), 12335–12342, (2011).
- [21] A. de Mel, J-T. Oh, B. Ramesh and A. M Seifalian, *Regenerative Medicine*, Vol. 7, No. 3, 335-347,(2012).
- [22] X. Lu, Xi-C. Zhang, *Optoelectron.* 7, 121. (2014).
- [23] V. Ana, Y. Irtegov, E. Anisimov, V. Druzyanova, N. Burtsev and M. Khaskelberg, *Springer Plus*, 4, 673,(2015).
- [24] S. Valligatlaa , A. Chiaseraa, S. Varasa, and all, *Optical Materials*, Vol 50, Part B , 229–233,(2015).
- [25] N. Qutub, B. M. Pirzada, K. Umar, S.Sabir, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 4, Issue 1, Pages 808–817,(2016).
- [26] C. Silvestre, D. Duraccio, A. Marra , V. Strongone and S. Cimmino , *Coatings* 6 (1), 4 ,(2016).
- [27] M-F. Khan, A.H. Ansari, M. Hameedullah, and all, *Scientific Reports* 6, 27689, (2016).
- [28] E. J. Henderson, M. Seino, D. P. Puzzo, and G. A. Ozin, *American. Chemical .Society Nano*, 4 (12), 7683–7691,(2010).

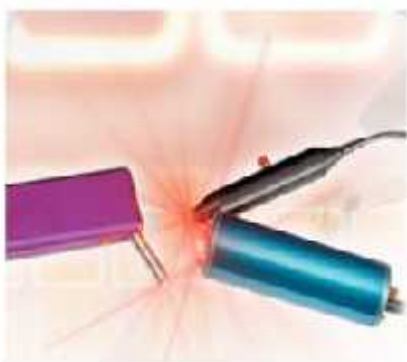
- [29] X. Cheng, S. B. Lowe, P. J. Reece and J. Justin Gooding, *Chemical Society. Rev.*, **43**, 2680-2700, (2014).
- [30] A .Qurashi, M .Faiz, N .Tabet, M. Alam Waqas. *Superlattices Microstruct*, **50**,173-80. (2011).
- [31] H. Deguchi, *Physical Status Solidi Volume 11*, Issue 7-8, 1286–1291. (2014).
- [32] **N. Bensiradj**, O.Ouamerali, A. Dekhira, S. Bennedjai and T. Vicente“ *Ab initio calculations of the ground and excited states of the ZnTe molecule and its ions ZnTe⁺ and ZnTe²⁺*”*journal of physical chemistry*,under review (2017).
- [33] **N. Bensiradj**, O. Ouamerali, ”*Determination of the excited states of ZnTe and its ions*”“ *Quatrième Ecole de chimie quantique, Rabat* ”Capzeo 09-12 juin (2014).
- [34] **N. Bensiradj**, A .Saal, A .Dekhira, O .Ouamerali .*International. Journal. Quantum Chemistry.* , **25287**, 1-11. (2016).
- [35] **N.Bensiradj**, O.Ouamerali: “*theoretical study of the clusters (ZnO)₆ substituted by tellurium atoms*” *international conference theory and computation in sciences and bio-sciences Humboldt, Tlemcen* (Novembre 2014).
- [36] **N.Bensiradj**, O.Ouamerali *Theoretical study of the clusters (ZnX)₆; X=O, S, Se, Te by using DFT and TDDFT*, *International Conference on Chemical Sciences & Applications Alex. Egypt*, 6-9 Aug (2016).
- [37] **N.Bensiradj**, A.Dekhira, O.Ouamerali, ” *DFT and TDDFT studies of spectroscopic properties and biological activity of [M (Te Ph)₂] [TMEDA] M=Zn, Cd and Hg complexes*” *journal of Molecular Physics* under review (2017).
- [38] **N.Bensiradj**, O.Ouamerali, “*The DFT and the TDDFT studies of the ground state and the excited states of the system [Zn (Te Ph)₂] [Tetramethylene diamine]*”*,22nd international conference of current trends in computational chemistry conference USA november* (2013).

- [39] **N.Bensiradj**, A.Dekhira, O.Ouamerali ‘‘DFT and TDDFT studies of the nanomaterial [Zn(TePh)₂][TMEDA]’’ 1^{er} colloque nanophysique et nanomatériaux physmed euro institut and faculty of physic USTHB ; Alger 24-28 mai (2014).
- [40] **N.Bensiradj**, O.Ouamerali ‘‘Theoretical study of the nanomaterial [Zn (SePh)₂] [TMEDA] by using DFT and TDDFT’’ 1^{er} congrès de physique et chimie quantique Tizi ousou ,Mars (2015).
- [41] **N.Bensiradj**, O.Ouamerali ,’’Theoretical study of the ground state and the excited states of the systems [Zn (Se Ph)₂] [TMEDA] and [Zn (Te Ph)₂] [TMEDA]’’ AMOC 2015 à CSIC Madrid (Espagne),Avril (2015).
- [42] **N.Bensiradj**, O.Ouamerali ‘‘DFT and TDDFT Studies of the Systems [M (Te Ph)₂] [TMEDA] M=Zn, Cd’’, the international conference mathematical and computational modeling in science and technology Izmir turkey, Aout (2015).
- [43] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, and all, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc, Wallingford, CT, , p. (2010).
- [44] H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version **2012.1**, a package of ab initio programs (2012)

Chapitre I

Généralités sur la famille des composés

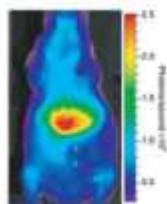
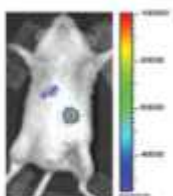
II-VI



Diodes laser



Cellule solaire



Marquage fluorescent



Détecteurs Infrarouge

«Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre»

Marie Curie (1867- 1934)

I. Introduction

Les composés semi conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne IIB du tableau périodique et un autre de la colonne VIA du même tableau (Figure .1).

Le groupe IIB contient les métaux de transition suivants : zinc ($_{30}\text{Zn}$), cadmium ($_{48}\text{Cd}$) et mercure ($_{80}\text{Hg}$). Le zinc est le deuxième métal trace important dans le corps humain après le fer [1]. Il est essentiel pour la croissance et le développement des micro-organismes végétaux et animaux. A cet effet, il rentre dans la composition des médicaments et des vitamines [2].

Le zinc régularise à la fois les activités des enzymes et la stabilité des protéines en tant qu'activateur ou ion inhibiteur [3,4]. Le cadmium est connu pour être un composé inorganique cancérigène chez l'homme. Les mécanismes de toxicité de ce métal lourd sont complexes et multiples [5]. Généralement, il se présente sous la forme d'un cation divalent dans la plupart des composés. Le cation Cd^{2+} est un sujet intéressant pour la compréhension de sa géochimie, biochimie et toxicologie [6]. Le mercure est un métal liquide à température ordinaire .Il est extrêmement toxique pour l'environnement et la santé humaine [7]. En raison de ses multiples utilisations, le mercure a été à l'origine de nombreuses intoxications aiguës, subaiguës ou chroniques [8].

Le groupe VIA comporte les non métaux : oxygène ($_{8}\text{O}$), soufre ($_{16}\text{S}$), sélénium ($_{34}\text{Se}$), tellure ($_{52}\text{Te}$) et le metalloïde polonium ($_{84}\text{Po}$).Le groupe de ces éléments est appelé chalcogènes, ces derniers sont électronégatifs. Leur énergie de première ionisation est élevée. Ce sont des oxydants qui donnent facilement des anions divalents stables. Ils sont tous solides sauf l'oxygène qui est gazeux.

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
II-VI		B Boron	C Carbon	N Nitrogen	O Oxygen	F Fluorine
		Al Aluminum	Si Silicon	P Phosphorus	S Sulfur	Cl Chlorine
IB	IIB	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Selenium	Br Bromine
Cu Copper	Zn Zinc	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony	Te Tellurium	I Iodine
Ag Silver	Cd Cadmium	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astatine
Au Gold	Hg Mercury					

Figure.1 : Famille des composés II-VI

La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques (liaison covalente) avec une partie ionique non négligeable revient à la différence de la nature chimique entre le cation (élément IIB) et l'anion (élément VIA) très électronégatif.

Les composés II-VI se présentent sous forme de structure cristalline de deux types principaux : structure cubique du type sphalérite (Blende), et structure hexagonale du type wurtzite. Ces deux structures se caractérisent par une disposition tétraédrique d'atomes.

Les composés II-VI ont des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites, ceci est dû à la différence des propriétés de leurs éléments constitutifs [9].

Ils sont définis par une résistivité supérieure à celle d'un bon conducteur et inférieure à celle d'un bon isolant.

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large. Ces composés sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [10].

Récemment, les matériaux semi conducteurs II-VI ont suscité un intérêt particulier pour leurs propriétés remarquables et leur gamme d'application dans plusieurs domaines.

Ces semi conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches minces et les films des nanocristaux et nanocomposites. Plusieurs études expérimentales et théoriques sont réalisées sur ces derniers [11-16].

II. Les différentes applications des composés de la famille II-IV

II.1. Les cellules photovoltaïques

L'augmentation de la consommation énergétique mondiale et les enjeux environnementaux, poussent les chercheurs à développer de nouvelles solutions produisant une énergie propre et renouvelable. Parmi ces solutions, nous mentionnons l'étude des transformations physico-chimiques provoquées par la lumière. Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la plus efficace vu son intense utilisation sur terre. Cette énergie repose sur le principe de l'effet photovoltaïque qui convertit l'énergie émise par le soleil en électricité. Les matériaux de la famille II-VI sont utilisés dans les panneaux photovoltaïques comme couches minces et hétéro-structures avec une jonction P-N [17,18]. Ces panneaux solaires constituent la technologie dite de 2^{ème} génération [19], celle-ci est moins coûteuse et présente de bons rendements.

Les matériaux actifs ont des propriétés d'absorption de lumière nécessitent seulement entre quelques centaines de nanomètres et quelques microns d'épaisseur pour absorber la totalité du rayonnement accessible [20].

II.2 .Les dispositifs optoélectroniques

L'optoélectronique est un domaine qui touche les phénomènes optiques en relation avec les porteurs de charges généralement dans les matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux interviennent essentiellement dans les émetteurs et les détecteurs optoélectroniques.

Les composés de la famille II-VI sont utilisés dans la fabrication des diodes luminescentes, généralement connue sous le nom de LED [21 ,22]. Le choix du semi conducteur se fait selon l'usage général des LED soit dans le visible, le proche infrarouge ou l'ultraviolet. Les composés II-VI sont également employés dans les photodiodes qui détectent le laser [23]. Ces dernières peuvent transformer le rayonnement du domaine optique en signal électrique. Ce mécanisme est connu comme l'effet photoélectrique interne.

II.3. Le marquage fluorescent

Le marquage fluorescent d'objets biologiques par des fluorophores est une méthode d'analyse courante en biologie et en biotechnologie (imagerie cellulaire, analyse d'échantillon ...etc.). Généralement, des fluorophores organiques sont utilisés mais ils présentent certains inconvénients. Leur faible allure sous excitation lumineuse (photoblanchiment) et leur bande d'absorption étroite oblige à utiliser plusieurs sources d'excitation. Le cas contraire pour les nanocristaux de la famille II-VI, qui donnent une bande d'absorption large. Cela permet d'utiliser une seule source lumineuse pour exciter des nanocristaux émettant à différentes longueurs d'onde [24]. Les nanocristaux sont aussi très résistants au photoblanchiment sur de longues durées allant jusqu'à des heures, alors que les fluorophores organiques ne durent que quelques minutes [25].

Grâce à leurs propriétés optiques et leur présence en solution, les nanocristaux de la famille II-VI sont de bons candidats en vue d'applications potentielles dans le domaine de la biologie. Ils sont utilisés de façon croissante dans le marquage fluorescent des molécules biologiques pour l'exploration du vivant [26] (imagerie multicolore des tissus biologiques, suivi de macromolécules individuelles en milieu cellulaire, marquage des tumeurs.)

Le greffage des nanocristaux sur des molécules biologiques nécessite une reconnaissance entre cette dernière et le nanocristal fonctionnel.

III. Les principaux composés de la famille II-VI

III.1. Composé oxyde de zinc

III.1.1. Propriétés du composé

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur multifonctionnel très connu. Il est étudié largement en raison de ses propriétés uniques [27]. Il se cristallise en une structure stable de type Wurtzite (Figure .2). L'abondance de ce matériau et son non-toxicité font de lui un candidat idéal dans plusieurs applications technologiques.

ZnO est connu par sa large bande interdite directe (3.3 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [28]. Il fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) avec une conductivité naturelle de type n.

Ces propriétés lui donnent la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet et de rentrer dans la réalisation des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV [29]. Cependant il présente également des émissions visibles [30].



Figure.2 : Structure cristalline Wurtzite

III.1.2. Applications du composé

ZnO a une large gamme d'applications dans l'industrie chimique et pharmaceutique. Il est employé dans la fabrication des lasers [31], aux dispositifs piézoélectroniques et aux transistors à couche mince [32-34]. Il possède des activités antibactériennes et se classe dans un groupe d'agents antimicrobiens inorganiques qui sont extrêmement stables par rapport aux agents antimicrobiens organiques [35].

ZnO s'est avéré un matériau très sensible pour détecter divers gaz, y compris l'éthanol, H₂, O₂, CO, H₂S, NO₂, NH₃ et d'autres espèces [37-40]. De plus, les capteurs de gaz à base de ZnO n'offrent une grande variété d'avantages, tels que la stabilité chimique élevée, le faible coût et les temps de réponse courts. ZnO est également utilisé comme un photocatalyseur dans le domaine du traitement de l'eau [41], de l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

Ces dernières années, les nanostructures de ZnO (nanotubes, nanorods, et nanofils) ont attiré beaucoup d'intérêt de la part des chercheurs, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Ces dernières ont fait l'objet de plusieurs publications et travaux de recherche.

III.2. Composé séléniure de zinc

III.2.1. Propriétés du composé

Le séléniure de zinc (ZnSe) est un matériau semi-conducteur qui se cristallise dans les deux structures cristallines blende et wurtzite. La première structure est la plus stable pour ce composé (Figure .3). Il présente une valeur de bande interdite d'environ de 2,70 eV à température ambiante et une énergie de liaison d'exciton égale à 21 meV [42].

ZnSe émet dans le bleu clair. Il est aussi l'un des matériaux optiques les plus employés pour l'infrarouge.

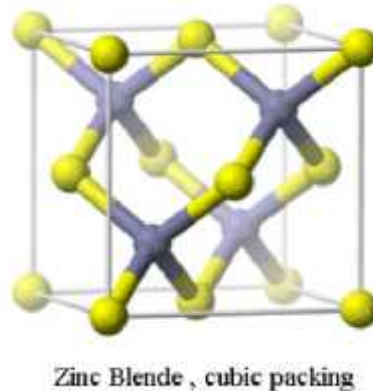


Figure.3 : Structure cristalline Blende

III.2.2. Applications du composé

ZnSe a des applications potentielles dans la fabrication des diodes électroluminescentes dans le bleu et des détecteurs nucléaires [43,44]. Il est également utilisé dans les diodes lasers bleu et jaune-vertes [45].

En raison de sa grande bande interdite, il peut être employé comme substituant du matériau CdS dans les cellules photovoltaïques [46]. Il peut former avec d'autres matériaux de la même famille des hétérostructures importantes dans les dispositifs optoélectroniques [47].

ZnSe rentre dans les synthèses des quantum dots (QDs) utilisées notamment pour des applications biologiques [48,49].

III.3. Composé tellurure de zinc

III.3.1. Propriétés du composé

Le tellurure de zinc (ZnTe) est un semi-conducteur qui se cristallise dans la structure cristalline blende. Sa bande interdite vaut 2.26 eV à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton égale à 10 meV [50].

ZnTe émet dans le visible. Il est aussi employé dans la détection du rayonnement térahertz (THZ).

Les nano cristaux de ZnTe sont synthétisés au moyen d'un précurseur moléculaire du monomère, [Zn (Te ph) 2] [TMEDA] et sont étudiés en faisant varier la température [51].

III.3.2. Applications du composé

ZnTe est employé dans les dispositifs optoélectroniques comme les détecteurs et les diodes électroluminescentes (LED) [52]. Il est également utilisé dans le développement de systèmes à énergie solaire en association avec d'autres matériaux semi-conducteurs [53].

Le grand intérêt de ce composé est la détection des rayons térahertz (THZ) [54,55].

Ces derniers sont localisés entre les fréquences radioélectriques des micro-ondes et les fréquences optiques de l'infrarouge et sont moins ionisantes. Ils sont très porteurs dans de nombreux domaines tels que la radioastronomie, l'imagerie et la spectroscopie [56].

ZnTe en association avec le cadmium rentre dans la fabrication des caméras cardiaques cadmium zinc- telluride (CZT) [57]. Les caméras résultantes fournissent des images de haute qualité et de haute valeur diagnostique. Cette nouvelle technologie apparaît comme un tournant et un progrès important en cardiologie nucléaire.

III.4. Composé tellurure de cadmium

III.4.1. Propriétés du composé

Comme la plupart des composés semi-conducteurs de la famille II-VI, le tellurure de cadmium (CdTe) cristallise dans la structure cristalline blende. Il possède une valeur de bande interdite d'environ de 1,48 eV à température ambiante et une énergie de liaison d'exciton égale à 12 meV [58]. CdTe est transparent à certaines longueurs d'onde (dans l'infrarouge) et devient fluorescent à une longueur d'onde égale à 790 nm.

III.4.2. Applications du composé

CdTe est un matériau largement étudié pour son utilisation en tant que modulateur électro-optique, détecteur infrarouge et détecteur de rayons x ou gamma [59]. Il peut être composant dans plusieurs alliages ternaires et boîtes quantiques [60].

Les Quantum Dots (QDs) [61] de ce composé possèdent des propriétés physico-chimiques et photophysiques dépendantes de leur dimension. Ils ont la possibilité de changer la largeur de bande d'énergie interdite.

L'un des secteurs utilisant le plus de CdTe est celui de la production de panneaux solaires. La société First Solar est la principale productrice des cellules Photovoltaïques à base de CdTe. Un rendement record de 21,5 % a été obtenu en février 2015 [62]. Cependant, la présence du cadmium qui est un matériau toxique et la rareté du tellure risquent de limiter son développement malgré les rendements intéressants. Des hétérojonctions avec le zinc peuvent servir à la diminution de la toxicité du cadmium.

CdTe est employé également comme étiquettes moléculaires dans le domaine de la biologie médicale [63]. Les nanoparticules fluorescentes constituées de semi-conducteurs à base de cadmium brillent lorsqu'elles interagissent avec la lumière. Ces dernières sont devenues un outil standard dans les laboratoires. Elles servent à l'étude du comportement moléculaire de cellules vivantes et le marquage de certaines d'entre elles. La luminosité de ces nanoparticules, leur stabilité et la facilité avec laquelle on peut les modifier chimiquement ont incité les chercheurs à explorer leur usage comme agents d'imagerie médicale pour désigner des tumeurs.

III.5. Composé tellurure de mercure

III.5.1. Propriétés du composé

Le tellurure de mercure (HgTe) est un matériau semi métallique à bande interdite nulle (due à l'inversion des positions relatives des sommets des bandes de valence et de conduction) .Il se cristallise dans la structure blende. Tous les matériaux II-VI présentent une luminescence dans le visible à l'exception HgTe (présence de l'atome lourd du mercure). HgTe présente une luminescence en infrarouge [64].

III.5.2. Applications du composé

HgTe rentre dans plusieurs d'applications en imagerie infrarouge. Les alliages ternaires composés d'un semi-métal (HgTe) et d'un semi-conducteur (CdTe) sont utilisés dans la photodétection infrarouge. Cette technique est employée dans le domaine militaire [65] (guidage de missile, défense anti-missile, surveillance aérienne, etc.), le domaine industriel (contrôle non destructif) et le domaine civil (imagerie médicale, observations satellites, etc.). Le système HgTe/ CdTe constitue un isolant topologique (prix Nobel de Physique 2016) [66] présentant une conduction de surface et un caractère isolant en volume. Les puits quantiques de ce système possèdent des activités optiques dans la gamme UV et produisent une très forte luminescence.

Les hétéros structures de HgTe et CdTe sont aussi utilisés dans les photopiles solaires (Hgi.xCd_xTe/CdTe).Ces dernières sont intéressantes dans la détection photovoltaïque et l'amélioration du signal et du rendement [67].


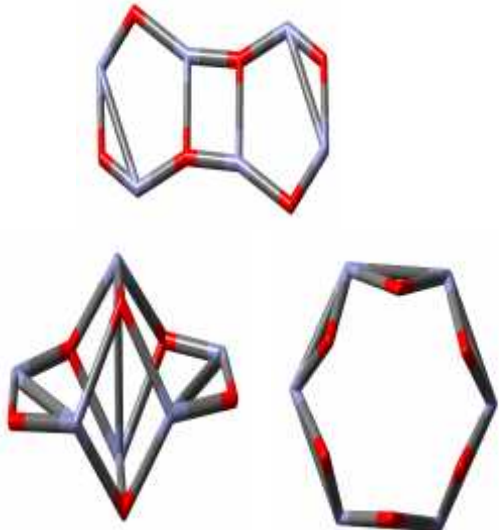

Le tableau 1 résume les principales propriétés des composés précités de la famille II-VI

Tableau1 : Principales propriétés des composés semi-conducteurs

Matériaux	Structure cristalline	Paramètres de maille (Å°)	Energie de gap (eV)	Energie d'exciton (meV)
ZnO	Wurtzite	a=3.25, c=5.21	3.37	60
ZnSe	Blende	a=5.66	2.7	21
ZnTe	Blende	a=6.10	2.26	10
CdTe	Blende	a=6.48	1.48	12
HgTe	Blende	a=6.45	-0.3	0.87

VI. Composés étudiés

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude théorique des composés contenant des éléments de la famille II-VI. Ces derniers sont rapportés dans le tableau 2.

Tableau2 : Géométries des composés étudiés.	
Composé	Géométrie
Tellure de zinc (ZnTe)	
Clusters d'oxyde de Zinc (ZnO)₆	
Complexe Tetra méthylène diamine, tellure du phényle du Métal (Zn, Cd, Hg) [M (Te ph)₂] [TMEDA]	

Le tellurure de zinc (ZnTe) en tant que nano cristal a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques. A l'état moléculaire, quelques études théoriques [68,69] sont enregistrées pour ce composé. Ces études ont traité les propriétés structurales et énergétiques de l'état fondamental de ZnTe. Notre travail consiste en l'application de la spectroscopie électronique à ce système ainsi qu'à ses ions ZnTe^+ et ZnTe^- . Les états excités et leurs propriétés sont déterminés pour ces systèmes.

Les clusters de l'oxyde de zinc $(\text{ZnO})_6$ ont été précédemment étudiés par Negar et ses collaborateurs [70] ainsi que Hidalgo et ses collaborateurs [71,72].

Ils ont déterminé les propriétés géométriques et énergétiques de ces clusters à l'état pur, et en effectuant des substitutions d'un atome d'oxygène par le carbone et le soufre.

Pour notre étude nous avons utilisé le sélénium et le tellure comme dopants. Les paramètres structuraux et énergétiques sont calculés pour les clusters obtenus. Nous avons également présenté les spectres d'absorption et les spectres d'émission de ces clusters.

Nos travaux de calcul théorique portent aussi sur les complexes $[\text{M}(\text{Te ph})_2]$ [TMEDA], $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$. Ces systèmes ont des applications importantes dans différents domaines, notamment le complexe $[\text{Zn}(\text{Te Ph})_2]$ [TMEDA], qui a fait le sujet de recherche de plusieurs études expérimentales (travail de L Zhao et all) [73,74]. Il est utilisé dans le domaine de la biologie ainsi que dans la synthèse des nano cristaux comme ZnTe et ZnSe.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions générales sur la famille des composés II-VI. Les semi-conducteurs appartenant à cette famille sont des matériaux très abondants, disponibles, facilement synthétisables, grand gap, et grandes énergies excitoniques.

Les composés II-VI ont attiré l'attention pour leurs applications intéressantes dans plusieurs domaines comme le développement des systèmes à énergie solaire, la fabrication des diodes électroluminescentes (LED) ainsi que le marquage fluorescent des cellules biologiques.

Récemment, plusieurs travaux de recherche et publications scientifiques, se sont focalisés sur l'étude des composés sus nommés. Les résultats ont été satisfaisants et encourageants pour découvrir plus de données sur ces composés. Cependant la majorité des travaux ont été effectués à l'état solide ; à l'échelle moléculaire peu d'études théoriques ont été réalisées et elles ont traité que l'état fondamental.

A cet effet, nous avons procédé à une étude théorique (état fondamental et états excités) à l'état moléculaire des composés issus de la famille II-VI en nous basons sur les études expérimentales précédentes.

Bibliographie

- [1] M. Stefanidou, C. Maravelias, A. Dona, C. Spiliopoulou, Arch. Toxicology. **80**, 1–9. (2006).
- [2] INERIS – « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques »DRC-01-25590-00DF259.doc, Version N°2, (2 mars 2005).
- [3] B.L. Vallee, Journal. Inorganic. Biochemistry. **43**,84. (1991).
- [4] E. Mocchegiani, M. Muzzioli, R. Giacconi, Trends Pharmacological. Science. **21**,205–208. (2000).
- [5] J-P. Goullé, E. Saussereau, L. Mahieu, D.Bouige, M.Guerbet, C. Lacroix Une ; Annales de Biologie Clinique. Vol **68**, 429-440. (2010).
- [6] J .Yang, Y. Li, Shanqi L. Huiquan T.Caiyun Chen, J. Liu, Y .Shi, Chemical Geology. **391** ,74–82. (2015).
- [7] K-M Lim et al., Faculté de pharmacie, Université nationale de Séoul, Corée: Low-Level Mercury Can Enhance Procoagulant Activity of Erythrocytes: A New Contributing Factor for Mercury-Related Thrombotic Disease, Environmental Health Perspectives, (juillet 2010).
- [8] D. Saint-Amour, A.A. Ethier, O .Boucher, P .Plusquellec, C.,Bastien, É Dewailly, et G Muckle, Contribution des neurosciences cognitives pour l'étude de l'impact des contaminants environnementaux sur le développement des fonctions cérébrales. Revue de neuropsychologie, **4**(3), 163-173. (2012).
- [9] Springer Handbook of electronic and photonic materials, S.Kasap, P.Capper (EDS); ISBN 978-0-387-26059-4. (2007).
- [10] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, Physica status solidi. **B 234**, 70 (2002).
- [11] D.C. Look, Journal. Electron Materials. **35**, 1299. (2006).
- [12] Y-H .Li, A.W, Shiyu Chen, W-J. Yin, J-H .Yang, J. Li, J. L. F. Da Silva, X. G. Gong, and S-H Wei, Applied Physics Letters, Vol **94**, Issue 21.(2009).
- [13] S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal, D. Jana, Progress. Material. Science. **54**, 89. (2009).

- [14] V. KozlovskyI., V. A .Akimov, M. P. Frolov , Yu. V. Korostelin., A. I .Landman, V. P Martovitsky, V. V. Mislavskii and all , physica status solidi (b) Vol **247**, Issue 6, 1553–1556.(2010)
- [15] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei, Journal. Applied. Physics. **114** ,034901 .(2013).
- [16] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, Y. Lei, Journal. Applied. Physics. **113** ,014304. (2013).
- [17] M. Afzaal and P.O'Brien Journal. Materials. Chemistry., **16**, 1597-1602. (2006).
- [18] C .SH., Ankonina G, Youn DY, Oh SG, Hong JM, Rothschild A, et al. American .Chemistry .Society .Nano, **3**, 2623–31. (2009).
- [19] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Journal of progress in photovoltaics Volume **23**, Issue 1 ,1–9 ,(2015).
- [20] V.M. Fthenakis, H.C. Kim, E .Alsema, Journal of Environmental Science & Technology, **42**, 2168-2174, (2008).
- [21] T. Tanaka, Y. Kume, M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, A. Yoshida, Jpn. Journal. Applied. Physics. **42**, L362, (2003).
- [22] N. Mingo, Applied. Physics. Letters. **85**, 5986, (2004).
- [23] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, A.V. Nurmikko, W. Xie, D.C. Grille, M. Kobayashi and R.L. Gunshor, Applied. Physics. Letters.. **59**, 3619, (1991).
- [24] W. C. W. Chan and S. Nie. Science **281**, 2016, (1998).
- [25] W. Guo, J. J. Li, Y. A.Wang, and X. Peng. Chemistry. Materials. **15**, 3125, (2003).
- [26] W. C.W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie. Current opinion in biotechnology. **13**, 40, (2002).
- [27] H.F. Lin, S.C. Liao, S.W. Hung, Journal of Photochemistry and Photobiology A **174**, 82–87, (2005).
- [28] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, N. Sakagami: J. Cryst. Growth **72**,214/215, (2000).

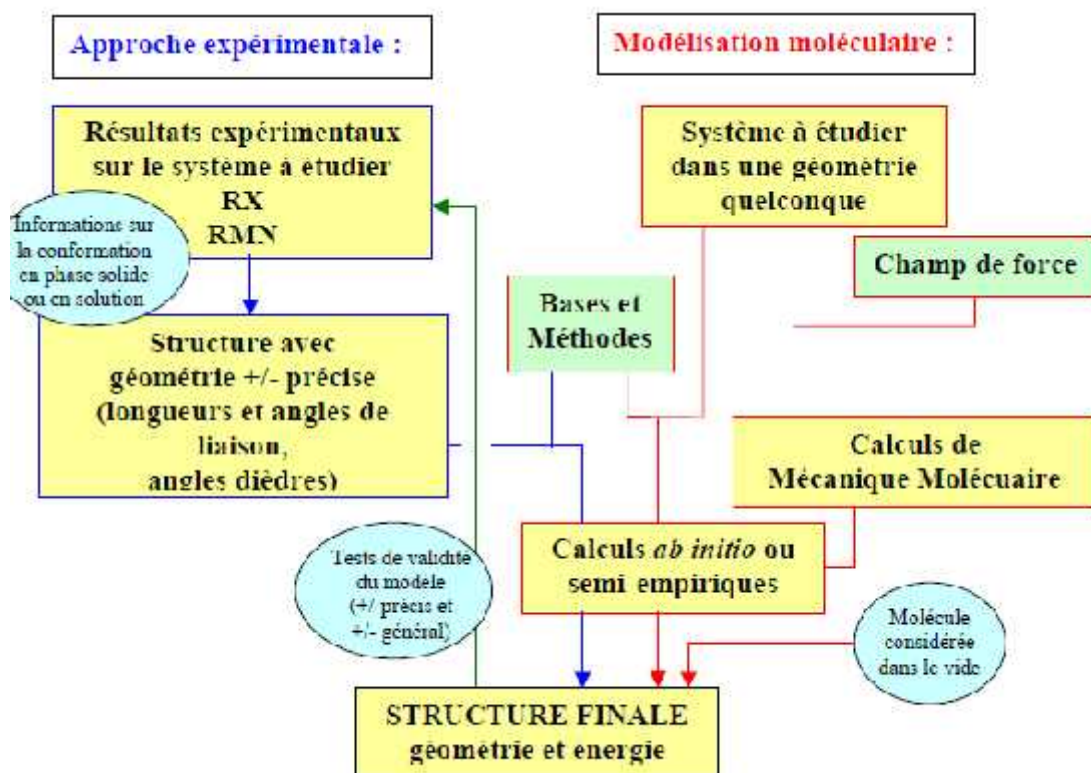
- [29] J .Bao, MA .Zimmler, F .Capasso, X .Wang, ZF .Ren. *Nano Letters*, **6**, 1719-1722. (2006).
- [30] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, , *Applied. Physical. Letters*. **79**, 943, (2001).
- [31] JC. Johnson, H .Yan, P .Yang, RJ .Saykally. *Journal Physical Chemistry B*, **107**, 8816-8828, (2003).
- [32] S. Itoh, S. Taniguchi, T. Hino, R. Imoto, K. Nakano, N. Nakayama, M. Ikeda, A. Ishibashi, *Materials. Science. Engineering*. **B 43**, 55, (1997).
- [33] U. Rau, M. Schmidt, *Thin Solid Films* **387**, 141, (2001).
- [34] C. Klingshirn, *Physica. Status. Solidi (b)*, **244**, 3027, (2007).
- [35] R. Jalai, E.K. Goharshadi, M. Abareshi, M. Moosavi, A. Yousefi, P. Nancarrow, *Chemistry and Physics* **121** ,198–201, (2010).
- [36] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, , *Applied Physics Letters* **18** ,3654–3656, (2004) .
- [37] H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, S.J. Pearton, *Applied Physics Letters* **24** ,243503, (2005).
- [38] J.F. Chang, H.H. Kuo, I.C. Leu, M.H. Hon, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2–3**, 258–264, (2002).
- [39] C. Wang, X. Chu, M. Wu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **1**, 320–323 (2006).
- [40] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupan, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1**, 379–386; (2005).
- [41] H. Chen, W. Li, H. Liu, L. Zhu, *Electrochemistry Communications* **13**, 331, (2011).
- [42] H. Nakamura and M. Aoki,. *Journal. Applied. Physics*. **20**, 11, (1981).
- [43] H. Morkoe, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, *Journal. Applied. Physics*. **76** ,1363, (1994).
- [44] R. Chanrdamohan, A. Kathalingam, K. Kumar, D. Kalyanaraman, T. Mahalingam, *Ionics* **10**, 297, (2004).

- [45] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, *Applied Physics Letters*. **59**, 1272, (1991).
- [46] K.R. Murali, S. Dhanapandiyana, C. Manoharana, *Chalcogenide Letters*. **6**, 51, (2009).
- [47] A. Dong, F. Wang, T. L. Daulton, and W. E. Buhro, *Nano Letters*. **5**, 1308–1313, (2007).
- [48] Z. Chen, J. Chen, Q. Liang, D. Wu, Y. Zeng, B. Jiang, *Journal of Luminescence*, **145**, 569–574, (2014).
- [49] A-F. Esteve-Turrillas, A Abad-Fuentes, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol **41**, 12–29, (2013).
- [50] R.C. Sharma, Y.A. Chang: *Journal. Crystal. Growth* **88**, 192, (1988).
- [51] Y-w Jun, C-S. Choi and J. Cheon, *Chemical. Communications*. **1**, 101-102, (2001).
- [52] K. Yoshino, A. Memon, M. Yoneta, K. Ohmori, H. Saito, M. Ohishi, *Physica Status Solidi*. Vol **229**, Issue 2, 977–980, (2002).
- [53] S-A. Lin, W. Wang, and J. D. Phillips, *Journal of Applied Physics* **105**, 064512, (2009).
- [54] G. Gallot, J. Zhang, R. W. McGowan, Tae-In Jeon, and D. Grischkowsky, *Applied Physical Letters*. **74**, 3450 (1999).
- [55] P-C. M. Planken, H-K. Nienhuys, H- J. Bakker, and T. Wenckebach, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. **18**, Issue 3, 313-317, (2001).
- [56] Société Française de Radioprotection'' *Les ondes THZ : effets biologiques, applications industrielles et médicales*'' Section Rayonnements Non Ionisants, Paris (2011).
- [57] B. Songy, *Médecine Nucléaire* **34**, 473–479, (2010).
- [58] R. F. Brebrick: *Journal. Crystal. Growth* **86**, 39, (1988).
- [59] C.M. Stahle, B. Parkera, A.M. Parsonsa, and all, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, Equipment*, Volume **436**, Issues 1–2, 138–145, (1999).

- [60] B.Dubertret, *Medecine Science (Paris)*, Volume **20**, Number 8-9, 737 – 740, (2004).
- [61] X-F Gao, H-B Li, W-T Sun, Q. Chen, F-Q Tang and L-M. Peng, *Journal. Physical. Chemistry. C*, **18**, 7531–7535, (2009).
- [62] *Pv Magazine*. First Solar raises bar for CdTe with 21.5% efficiency record. <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-forcdte-with-215-efficiency-record100018069/>, (2015).
- [63] U. Resch-Genger, M .Grabolle, S. Cavaliere- Jaricot, R. Nitschke, T.Nann, *Nature Methods* **5**, 763 - 775 ,(2008).
- [64] A. Rogach, S.V. Kershaw, M. Burt, M-T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller , H. Weller, *Advanced Materials*, Vol **11**, Issue 7 ,552–555,(1999).
- [65] D. Benyahia, P. Martyniuk, M. Kopytko, J. Antoszewski,W. Gawron, P. Madejczyk, *Optical and Quantum Electronic* **48**,215 (2016).
- [66] D. Thouless, M. Kosterlitz and D. Haldane, *Prix Nobel en physique* (2016).
- [67] M. Graetzel, R.Plass, U. Bach, *U.S. Patent*, **7,042,029 B2**, (2006).
- [68] R Pekoz, S Erkoç ,*Physica*, **E 40**, 2921 (2008)
- [69] M.Kurban and , S. Erkoç, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* Vol. **12**, 2605–2615, (2015).
- [70] B. J. Nagare, Sajeev Chacko† and D. G. Kanhere, *Journal. Physical. Chemistry.A* , **114** (7), 2689–2696,(2010).
- [71] M-A. Flores Hidalgo, D-B. Jiménez, D Glossman-Mitnik *Journal of Molecular Structure*, **957**, 100-107, (2010).
- [72] M-A. Flores Hidalgo, D-B. Jiménez, D Glossman-Mitnik, *journal of Computational and Theoretical Chemistry* **965**, 154–162, (2011).
- [73] L. Zhao, M. Yosef., E.Pippel, H. Hofmeister ,Martin Steinhart ,U. Gösele ,S. Schlecht, *Angewandte Chemie International* , Vol **45**, Issue 47, (2006).
- [74] Y-w.Jun, C-S.Choi and J. Cheon, *Chemistry of Materials* **12**, 3530-3532 (2000).

Chapitre II

Méthodes de calcul quantique



$$H\Psi = E\Psi$$

«Il s'avère en effet beaucoup plus difficile de rendre compréhensible, de présenter rationnellement, ne serait-ce que le domaine spécialisé le plus restreint de n'importe quelle branche des sciences, si on en retire toute métaphysique.»

Erwin Schrödinger (1887-1961)

I. Introduction

A l'heure actuelle, l'étude des structures, de la spectroscopie et des réactions chimiques est indissociable de la modélisation. D'ailleurs, au cours des trois dernières années, l'Académie Royale des Sciences de Suède a décerné deux prix Nobel en chimie [1,2] pour des travaux de modélisation. Ces derniers ont fait révolutionner la pratique des chimistes.

La modélisation moléculaire est un outil théorique qui décrit les molécules à l'échelle atomique et prédit leur comportement à partir des interactions interatomiques. Elle implique l'utilisation des méthodes théoriques de calcul permettant la détermination des géométries des édifices moléculaires et l'évaluation de leurs propriétés.

La diversité d'informations couplée à une visualisation en trois dimensions fournies par la modélisation, permet de mieux comprendre des phénomènes physico-chimiques qui ne sont pas observables expérimentalement.

I. Méthodes de calcul quantique

II. 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 [3] 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), c'est ce qui rend la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger (1) pour les systèmes moléculaires, très complexe.

Elle n'a pas de solutions exactes que pour l'hydrogène et les systèmes hydrogénéo des. De ce fait, la résolution de cette équation 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 relativiste (dite "équation de Klein-Gordon classique").

-L'approximation de Born Oppenheimer [4] (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, ceci nous conduit à effectuer des approximations, ces dernières portent généralement sur la simplification de l'hamiltonien \hat{H}_e ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e .

II.1.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock [5, 6,7] 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 [8]) de spin, orbitales moléculaires Φ_{ir} et Φ_{is} notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [9].

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

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 ($E = 0$ et $E^2 > 0$) doit être réalisée en respectant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde, en posant:

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

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet la résolution de ce problème et conduit aux équations de Hartree-Fock [5, 6,7]:

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

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:

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

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

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [10], 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) $\{\chi_t\}$, et s'exprime comme suit:

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

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 k .

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

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:

$$(rs/tu) = \iint \chi_r^*(i) \chi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_t(j) \chi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (23)$$

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

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

Bien que les équations de HFR simplifient le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectronique, leur résolution n'est pas aisée. Cela est dû à l'opérateur de Fock qui 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, il permet le calcul des éléments F_{rs} et par la suite, la résolution de l'équation (24)

L'énergie totale E s'écrit:

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

II. 2. Méthodes ab initio

Dans les méthodes de type ab initio [11], la résolution des équations HFR se fait sans aucune approximation. Les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement sans introduire des paramètres ajustables déterminés empiriquement (tous les électrons et toutes les intégrales soient pris en compte).

II.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.

Les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons et mal décrire le processus dissociatif, à cause de ne pas considérer les corrélations dynamique et statique. 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 :

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

L'étude de la plupart des propriétés d'un système moléculaire, en particulier contenant des ions métalliques [12] nécessite la prise en compte de ces effets.

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).

II.3.1. Méthodes Post-HF

a. Méthode des perturbations de Møller - Plesset (MP) [13,14]

La théorie des perturbations Möller-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. La fonction d'onde d'ordre 0 est une fonction propre exacte de l'opérateur de Fock, qui sert alors d'opérateur non perturbé

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

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

Avec

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elec} = \sum_{\sim=1}^n \hat{h}^c(\sim) + \sum_{\sim \in \epsilon}^n \frac{1}{r_{\sim\epsilon}} \quad (28)$$

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

Nous aurons donc:

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

\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:

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

v_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 premier, second, troisième et quatrième 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 requiert 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 MP_n ne prennent en compte que la corrélation dynamique. Les aspects de corrélation statique nécessitent d'introduire une description multiconfigurationnelle.

b. Méthodes multiconfigurationnelles

b.1 Méthode d'interaction de configuration

La méthode la plus fiable pour la prise complète de la corrélation électronique est l'interaction de configurations IC [15]. Elle présente la fonction d'onde électronique totale Ψ_{IC} d'un système polyélectronique, par une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater Φ_k comme suit :

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

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 .

b. 2. Méthodes coupled -cluster

Les méthodes coupled-cluster (CC) [16] 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.

b. 3. Méthode de l'espace actif complet

La méthode appelée –Complete Active Space-(CAS) [17] est fondée 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 construite comme une combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques.

$$|\Psi_0\rangle = \sum_I c_I |I\rangle \quad (34)$$

Les I sont les déterminants de Slater

Ces combinaisons sont obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies en respectant la symétrie et le spin du système étudié.

Pour un nombre n_i orbitales inactives, n_a orbitales actives, et N_a d'électrons actifs, la fonction d'onde CAS se présente comme suit :

$$(1)^2 (2)^2 \dots (n_j)^2 (n_{l+1}, \dots, n_{l+n_a})^{N_a} \quad (35)$$

La procédure variationnelle d'optimisation des coefficients C_I 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. Ces méthodes ne prennent en compte que la corrélation statique.

Les techniques post-HF sont 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).

II.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 usitées 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 retrouve ses origines dans le modèle développé par Thomas –Fermi-Dirac [18-20] en 1927 et les études fondamentales de Slater [21]. 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 $\rho(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (36)$$

La forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (37)$$

-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 [22].

II.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 $n(r)$, On écrit alors :

$$E = E[n] \quad (38)$$

L'introduction de la densité électronique comme variable d'état s'est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [22].

- La densité d'électrons est suffisante pour déterminer le potentiel v dans lequel ces électrons se déplacent.

- la densité exacte d'un système polyélectronique, est celle qui minimise son énergie.

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

$$E[n(r)] = \int n(r)V(r)dr + F_{HK}[n(r)] \quad (39)$$

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

$$F_{HK}[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (40)$$

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

II.4.2. Formalisme de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [23] 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:

$$T_S[\dots(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (41)$$

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:

$$\dots(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (42)$$

En remplaçant n_i par 1 dans (41) et (42), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions par:

$$T_S[\dots(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (43)$$

$$\dots(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (44)$$

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

$$F_{KS}[\dots(r)] = T_S[\dots(r)] + J[\dots(r)] + E_{XC}[\dots(r)] \quad (45)$$

Avec:

$$E_{XC}[\dots(r)] = [T[\dots(r)] - T_S[\dots(r)]] + [V_{ee}[\dots(r)] - J[\dots(r)]] \quad (46)$$

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

$$\epsilon_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\dots(r)]}{\delta \dots(r)} \quad (47)$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + \epsilon_{eff}(r) \right] \Psi_i = v_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (48)$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + \epsilon_{eff}(r) \quad (49)$$

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

$$\epsilon_{eff}(r) = \epsilon(r) + \frac{u J[\dots(r)]}{u \dots(r)} + \frac{u E_{XC}[\dots(r)]}{u \dots(r)} \quad (50)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de façon itérative et permet de trouver la densité électronique exacte. La fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\dots(r)]$ doit être déterminée exactement, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles employées sont déduites à partir de données expérimentales. On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, NLD et hybrides.

II.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 » [24] stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\dots(r)] = \int \dots(r) v_{XC}[\dots(r)] dr \quad (51)$$

Où $v_{XC}[\dots(r)]$ 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 courante a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [25]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par

Ceperley et Alder [26] pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

L'approximation LSD (Local Spin Density), elle permet d'introduire la densité de spin en une contribution de spin \uparrow et de spin \downarrow [27].

$$E_{XC}^{LSDA}[\dots_r(r), \dots_s(r)] = \int [\dots_r(r), \dots_s(r)] v_{XC}[\dots_r(r), \dots_s(r)] dr \quad (52)$$

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

$$E_{XC}^{LSD}[\dots_r(r), \dots_s(r)] = E_X^{LSD}[\dots_r(r), \dots_s(r)] + E_C^{LSD}[\dots_r(r), \dots_s(r)] \quad (53)$$

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 dernières peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{XC}^{GGA}[\dots_A, \dots_B] = \int f(\dots_r, \dots_s, \nabla_{\dots_r}, \nabla_{\dots_s}) d\vec{r} \quad (54)$$

Les fonctionnelles f dépendent non seulement de la densité \dots_r et \dots_s mais aussi de leurs gradients ∇_{\dots_r} et ∇_{\dots_s} .

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

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (55)$$

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

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\dagger} \int F(S_{\dagger}) \dots_{\dagger}^{4/3}(r) dr \quad (56)$$

c. Fonctionnelles hybrides

Il est 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 [28,29] (1993) a introduit des fonctionnelles hybrides en se référant à l'approximation de la connexion adiabatique [30-32], celle-ci 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:

$$E_{XC} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (57)$$

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

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (58)$$

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:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (59)$$

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 [33,34] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [35], Stephens et ses collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP [36]. Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1-c) E_C^{LSD} \quad (60)$$

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

Parmi les développements récents, des efforts ont été fournis pour mettre au point de nouvelles fonctionnelles hybrides PBE0 [37] a été développée par Perdew, Burke et Ernzerhof, qui est part d'une fonctionnelle GGA, à laquelle on intègre 25% d'échange HF.

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

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} - \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (61)$$

Il existe aussi la fonctionnelle CAM-B3LYP (Coulomb-Attenuating Method) [38] dans laquelle on introduit des paramètres permettant d'incorporer diverses portions d'échange Hartree-Fock à longue et à courte portée.

III. Méthodes utilisées dans le calcul des états 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.

III.1 .Méthode CIS

Le modèle LR-TDHFTDA, connu également comme CIS [39,40], est le plus simple modèle pour décrire des excitations électroniques.

La méthode CIS [41] est utilisée dans le calcul des états excités en introduisant les monoexcitations. Le principe est de retenir les orbitales issues du calcul SCF de l'état fondamental et de développer sur les déterminants monoexcités (ceux qui possèdent les énergies les plus basses).

$$\Psi = \Phi_{HF} + \sum_M C_M \Phi_M + \sum_D C_D \Phi_D + \sum_T C_T \Phi_T + \dots \quad (62)$$

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

$$E_1 - E_2 = \langle a_2 | b_3 \rangle \quad (63)$$

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.

$$A_{ia, jb} = (a_i + b_j) \langle a_i | b_j \rangle + \langle a_i | b_j \rangle - \langle a_b | i_j \rangle \quad (64)$$

$$(A - I)X = 0 \quad (65)$$

Cette méthode fournit plusieurs états. Elle est rapide et peut traiter des molécules de taille moyenne. 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.

III.2.Méthode TDDFT

Il est bien connu que le formalisme de Hohenberg-Kohn-Scham de la 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) [42–45] a été une réponse à ce besoin. C'est maintenant une méthode populaire pour le calcul des énergies d'excitation, des polarisabilités dynamiques 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 [46], le formalisme Gross-Kohn [47], 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 :

$$\hat{H}(t)\Psi(t)=i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) \quad (66)$$

avec l'hamiltonien :

$$\hat{H}=\hat{T}+U+V(t) \quad (67)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (68)$$

$$U = \sum_{i<j} \frac{1}{\left| \begin{matrix} \vec{r}_i & \vec{r}_j \\ r_i & r_j \end{matrix} \right|} \quad (69)$$

$$V(t) = \sum_{i=1}^N \epsilon \left(\begin{matrix} \vec{r}_i \\ r_i, t \end{matrix} \right) \quad (70)$$

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 :

$$\Psi(r,t)=\Psi[\dots](t)e^{-ir(t)} \quad (71)$$

avec :

$$\left(\frac{d}{dt} \right) r(t) = C(t) \quad (72)$$

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

La densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}_1, t) = \int \left| \Psi \left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N, t \right) \right|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \quad (73)$$

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 :

où :

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{d}{dt} - \hat{H}(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (74)$$

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

$$A[\dots] = B[\dots] - \int_{t_0}^{t_1} \int v(r, t) \rho(r, t) dr dt \quad (75)$$

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 $\epsilon_{eff}(\vec{r}, t)$, dont les orbitales $\Psi_i(\vec{r}, t)$

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

dont f_i présente le degré $\dots(r,t) = \sum_i f_i |\Psi_i(r,t)|^2$ d'occupation. (76)

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \epsilon_{eff}(\vec{r}, t) \right] \Psi_i(\vec{r}, t) = i \frac{d}{dt} \Psi_i(\vec{r}, t) \quad (77)$$

et
$$\epsilon_{xc}(\vec{r}, t) = \frac{dA_{xc}[\dots]}{d\dots(\vec{r}, t)} \quad (78)$$

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 $\epsilon_{ext}(r, t)$, 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 [48] a fourni un procédé, qui nécessite la connaissance de la réponse linéaire de densité du système, en développant la théorie dépendante du temps de la fonctionnelle de densité (TDDFT) sous la même forme que LRTHF. La polarisabilité dynamique moyenne $\bar{r}(\check{S})$ peut être calculée à partir de la réponse linéaire de la densité de charge obtenue par TDDFT.

avec :

$$\bar{r}(\check{S}) = \sum_I \frac{f_I}{\check{S}_I^2 - \check{S}^2} \quad (79)$$

\check{S}_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 w_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 :

$$\begin{bmatrix} A(\check{S}) & B(\check{S}) \\ B^*(\check{S}) & A^*(\check{S}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rightarrow \\ x_I \\ \rightarrow \\ y_I \end{bmatrix} = \check{S}_I \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rightarrow \\ x_I \\ \rightarrow \\ y_I \end{bmatrix} \quad (80)$$

et :

$$A_{ia^\dagger, jb^\dagger}(\check{S}) = u_{i^\dagger j} u_{ab} (v_{ab} - v_{i^\dagger}) + \langle i_a | f_H + f_{xc}^{\dagger\dagger}(\check{S}) | j_b \rangle \quad (81)$$

$$B_{ia^\dagger, jb^\dagger}(\check{S}) = \langle i_a | f_H + f_{xc}^{\dagger\dagger}(\check{S}) | j_b \rangle \quad (82)$$

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 courantes pour l'état fondamental donnent des résultats satisfaisants pour les états excités (B3LYP [36], PBE [37] et CAMB3LYP [38]).

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 [49,50].

Toutefois, 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.

IV. Bases utilisées

a. 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.

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 :

b. Pseudopotentiels de Cœur [51]

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 de ne traiter 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.

c. Bases pseudo potentielles

LANL2DZ: LANL2 est un potentiel de cœur effectif, incorporé dans la base double- (Dz) [52].

V. Logiciels utilisés

Les logiciels de modélisation moléculaire servent à la construction, à la visualisation et à la manipulation des molécules, ainsi qu'au calcul de propriétés moléculaires.

Dans notre travail, deux logiciels nous avons utilisé Gaussian et MOLPRO.

-Le programme Gaussian est un logiciel très connu, capable de prédire plusieurs propriétés des molécules et des réactions (énergies, états de transitions, fréquences de vibration, ...etc.) . Il est idéal pour les systèmes à couches fermées et pour l'étude de la réactivité chimique. Plusieurs méthodes sont consignées dans ce logiciel. Celles dérivent du:

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

Les calculs peuvent être effectués sur des systèmes en phase gazeuse ou solvatée, dans leur état fondamental ou dans un état excité.

-Le programme MOLPRO est un logiciel utilisé pour des calculs de chimie quantique *ab initio* précis. Il est conçu et maintenu par H-J. Werner et P. J. Knowles, et contient des contributions de nombreux auteurs. Ce programme assure un traitement approfondi du problème de corrélation électronique à travers l'interaction de configuration multiréférencielle et les méthodes couplé cluster. Son avantage est le fait qu'il puisse traiter plusieurs états excités de différents états électroniques en même temps, à l'aide de plusieurs méthodes telles que MCSCF / CASSCF, CASPT2, MRCI ou FCI, ou par des méthodes de réponse telles que TDDFT, CC2 et EOM-CCSD.

Le problème majeur de ce programme est l'incapacité de faire des calculs pour de grands systèmes.

VI. Conclusion

Les méthodes de modélisation moléculaire connaissent une forte évolution, de même que leurs implémentations logicielles. Cette évolution résulte des avancées dans le domaine de l'algorithmique et de l'accroissement des performances proprement informatiques (matériels, mémoires,...). L'accent est donc mis sur l'indispensable ouverture sur la modélisation que doit posséder tout praticien (nouvelles méthodes, développement de son environnement et de ses moyens informatiques).

Les perspectives offertes par la modélisation quantique *ab-initio* ou DFT permettent d'envisager un traitement quantique cohérent des systèmes complexes et d'expliquer leur fonctionnement.

Dans notre travail, nous avons eu recours à la modélisation moléculaire pour la détermination des propriétés structurales et énergétiques de nos systèmes moléculaires.

Tous les calculs ont été effectués au niveau des méthodes théoriques de grande précision comme les méthodes post HF et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode dépendante du temps (time dependent functional theory) TDDFT est utilisée pour les calculs des états excités. Toutes les méthodes précitées sont localisées dans les deux logiciels : Gaussian et Molpro.

Bibliographie

- [1] M. Karplus, M. Levitt et A. Warshel, Prix Nobel de chimie, (2013).
- [2] J-P. Sauvage, F. Stoddard et B. Feringa, Prix Nobel de chimie, (2016).
- [3] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79**, 361 (1926).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930)
- [8] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 509; *ibid*, **34**, 1293 (1929).
- [9] J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill (Ed.), New York, **12**, 31 (1970).
- [10] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [11] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 275 (1960).
- [12] The challenge of d and f Electrons: theory and computation, ACS Symposium series, 394, D.R.Salahub, M.C.Zerner (EDS).
- [13] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [14] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp*, **10**, 1 (1976).
- [15] A. szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, p.231, Mac Grawhill (ED) New-York (1982).
- [16] J. A. Pople, R. Krishnan, H.B.Schlegel, and, and, and J.S Binkley, *Int. J. Quant. Chem. XIV*, **545** (1978).
- [17] B. O. Roos, *European Summerschool in Quantum Chemistry*, Book II, Chap Iv, p332,(2000) .
- [18] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [19] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*. **6**, 602 (1926).
- [20] P.A.M. Dirac, *proc. Camb. Phil. Soc*, **26**, 376 (1930).
- [21] J.C.Slater, *Phys. Rev.*, Dirac, **81**, 385 (1951).
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, 864 (1964).
- [23] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [24] J. C. Slater, «The Self Consistent Field For Molecules Solids», Vol. 4 McGraw-Hill, Book Company, New York, (1974).
- [25] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, (1980).

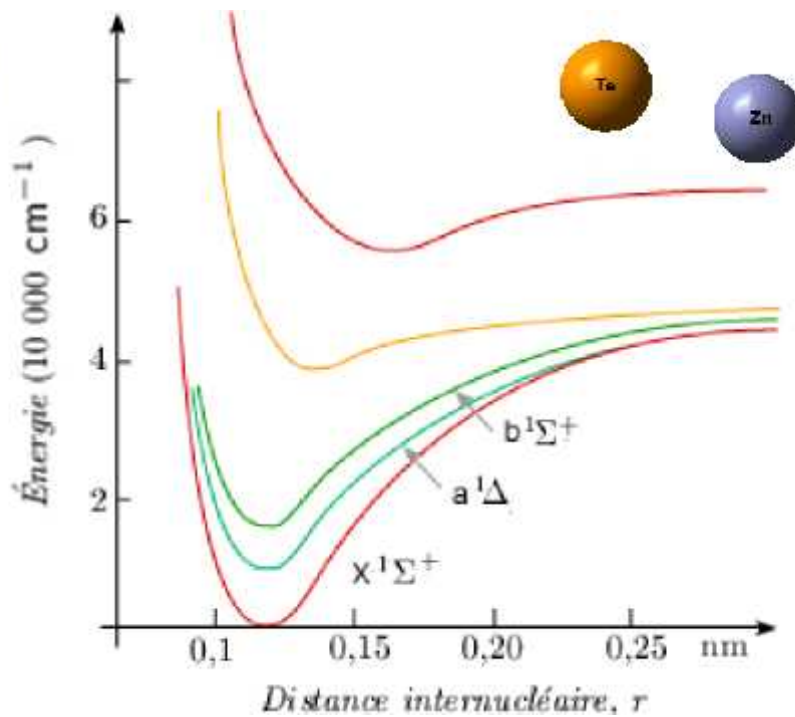
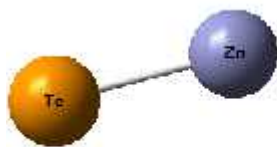
- [26] D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., **45**, 566, (1980)
- [27] R.G.Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms in Molecules, Oxford, University Press, New-York, (1989).
- [28] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98**, 1372 (1993).
- [29] A. D. Becke, Int.J.Quantum Chem. Symp, **28**, 625 (1994).
- [30] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **88**, 1053 (1988).
- [31] A. D. Becke, J.Chem. Phys. **107**, 8554 (1997).
- [32] H. L. Schmider and A. D. Becke, J. Chem. Phys. **108**, 9624(1998).
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, "Electronic structure of solid", P. Ziesche, H. Eschrig
- [34] (Ed.), Academie Verlag, Berlin, (1991).
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [36] Becke, A.D. Phys. Rev. A, **98**, 5648 (1993).
- [37] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, Phys. Rev, Lett. **77**, 3865 (1996).
- [38] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. **51**, 393, (2004)
- [39] C. E. Dykstra, *Ab initio* Calculations of the Structure and Properties of Molecules (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [40] A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry (Dover, New York 1996).
- [41] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, J. Phys. Chem, **96**, 135,(1992).
- [42] [8] E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997–1000 (1984).
- [43] [9] E.K.U. Gross, C.A. Ullrich, U.J. Gossmann, *Density Functional Theory*, NATO ASI Series, Plenum, New York, pp. 149–171(1994).
- [44] [10] R. van Leeuwen, Int. J. Mod. Phys. B **15**, 1969 (2001).
- [45] [11] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, Annu. Rev. Phys. Chem. **55**, 427–455 (2004).
- [46] G. D. Mahan and K. R. Subbaswamy, *Local Density Theory of Polarizability* (Plenum, New York, 1990).
- [47] E. K. U. Gross and W. Kohn, Advances in Quantum Chemistry, **21**, 255, (1990).
- [48] M.E. Casida, Recent Advances in Density Functional Methods: Part I, World Scientific, Singapore, (1995).
- [49] D. Maurice, M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. **100**, 6131 (1996).
- [50] S. Hirata, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **302**, 375 (1999).

- [51] I.N. Levine, Quantum Chemistry, Prentice Hall. Inc., New Jersey, (2000).
- [52] P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys., **82**, 270,(1985)

Chapitre III

Etude de la spectroscopie électronique du système ZnTe et ses ions

ZnTe⁺ et ZnTe⁻



«Tout ce que nous appelons réel est fait de choses qui ne sauraient être considérées comme vraies»

Niels Bohr (1885- 1962)

I. Introduction

Les propriétés optiques des matériaux constituent une recherche prometteuse tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental [1-5]. Parmi ces matériaux, nous citons le système ZnTe présentant des propriétés optoélectroniques très intéressantes [6-10]. Il est employé dans la détection du rayonnement térahertz (THZ) donnant lieu à plusieurs applications [11,12].

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 ses ions sont un test essentiel pour l'évaluation des méthodologies théoriques pouvant être étudiés à des niveaux élevés. Des calculs d'une grande précision fournissent des valeurs efficaces en l'absence des données expérimentales, notamment pour les systèmes ioniques.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'application de la spectroscopie électronique au système diatomique ZnTe et ses ions ZnTe^+ et ZnTe^- . Les propriétés structurales et énergétiques de ces systèmes sont présentées dans le tableau 2. La détermination des énergies sert par la suite au calcul des affinités électroniques et des potentiels d'ionisation. Les différentes constantes spectroscopiques sont déterminées pour ces systèmes à l'état fondamental et aux différents états excités [13].

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

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	$[\text{18Ar}] 3d^{10} 4s^2$	1S_0
Zn^+	$[\text{18Ar}] 3d^{10} 4s^1$	2S
Zn^{++}	$[\text{18Ar}] 3d^{10} 4s^0$	1F
Te	$[\text{36Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	3P
Te^-	$[\text{36Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	2P
Te^{--}	$[\text{36Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$	1S_0

Hund a proposé un ensemble de règles fondées sur le simple fait que le terme d'interaction coulombienne qui décrit la répulsion interélectronique est supérieur à l'interaction spin-orbite [14]. L'une de ces règles (règle de spin) permet de prévoir le terme fondamental issu d'une configuration : c'est celui qui possède la plus grande multiplicité de spin. Quand plusieurs termes ont la même multiplicité de spin, le terme le plus stable est celui possédant le plus grand moment angulaire (M_l).

II. Méthodes de calcul utilisées

Les calculs des paramètres structuraux et énergétiques de l'état fondamental de ZnTe et de ses ions sont réalisés au niveau des méthodes : HF [15], MP_2 [16] et CCSD(T) [17] implémentées dans le logiciel Gaussian 03 [18]. La notion des couches ouvertes est prise en compte pour les ions ZnTe^+ et ZnTe^- . Dans tous les calculs nous avons utilisé la base pseudo potentielle LANL2DZ [19].

Les calculs des structures électroniques faites par le programme MOLPRO [20] servent à l'identification des états excités avec différentes multiplicités de spin. Les systèmes sont présentés dans le groupe de symétrie C_{2v} où les représentations B_1 et B_2 sont décrites de façon équivalente. Nos calculs sont réalisés au niveau de la méthode CASSCF (active space self-consistent field) [21]. Les bases pseudopotentielles suivantes : ECP28MWB [22] pour Zn et ECP46MWB [23] pour Te sont employées.

Le programme NUMEROV [24] permet de calculer les constantes spectroscopiques à partir de l'énergie des niveaux vibrationnels. Nous pouvons ainsi déterminer les valeurs de ν_e , et ν_{e_e} , ainsi que ν_e et B_e . Tous ces paramètres sont donnés par la position du minimum du puits de potentiel.

Les énergies de dissociations sont estimées à partir des courbes de surfaces d'énergie potentielle.

Concernant les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur et les énergies d'excitation des systèmes étudiés sont obtenues à l'aide de la méthode TDDFT-B3LYP [25] incluse dans le programme Gaussian 03.

III. Résultats et discussions

III.1. Etude de l'état fondamental de ZnTe ($X^1 \ ^+$), ZnTe^+ ($X^2 \ ^+$) et ZnTe^- ($X^2 \ ^+$)

III.1.1. Optimisation de la géométrie

Les distances interatomiques (R_e), les énergies totales (E_T), les moments dipolaires (μ) et les fréquences de vibration (ν) du système ZnTe et ses ions ZnTe^+ et ZnTe^- sont donnés dans le tableau 2. Quelques valeurs expérimentales sont présentes pour ZnTe .

L'analyse du tableau pour les propriétés précédentes montre que :

a- *Distance internucléaire :*

- J) Tous les modèles de calcul utilisés sous-estiment la distance internucléaire r_e de ZnTe . C'est la méthode HF qui fournit une distance qui se rapproche des valeurs expérimentales (l'écart est de 0.14 \AA et de 0.05 \AA respectivement).
- J) La distance internucléaire du cation ZnTe^+ diminue selon cet ordre :

$$R_{e(\text{UHF})} > R_{e(\text{UCCSD(T)})} > R_{e(\text{UMP2})}$$

Ñ L'ordre pour l'anion ZnTe^- est :

$$R_{e(\text{UCCSD(T)})} > R_{e(\text{UHF})} > R_{e(\text{UMP2})}$$

b- *Fréquence de vibration*

- Ñ La méthode MP2 donne les valeurs les plus élevées des fréquences de vibration fondamentale pour tous les systèmes.
- Ñ Pour ZnTe , la méthode CCSD(T) donne une fréquence de vibration en bon accord avec les valeurs expérimentales (l'écart est de 0.9 cm^{-1}).
- Ñ Les fréquences de vibration des ions sont inférieures à celles du système neutre.
- Ñ Les valeurs des fréquences de vibration de ZnTe^+ et ZnTe^- diminuent dans l'ordre :

$$\nu_{e \text{ UMP2}} > \nu_{e \text{ UCCSD(T)}} > \nu_{e \text{ UHF}}$$

c- Moment dipolaire

Les valeurs du moment dipolaire augmentent en passant de l'anion (ZnTe⁻) vers le neutre (ZnTe) vers le cation (ZnTe⁺).

Pour ZnTe⁺, la grande valeur du moment dipolaire est obtenue au niveau de la méthode MP2, bien que pour le neutre ce soit la méthode CCSD(T) qui fournit la grande valeur.

Pour ZnTe⁻, les méthodes HF et MP2 présentent des moments dipolaires supérieurs à celui donné par CCSD(T).

Tableau 2: Valeurs des propriétés R_e , E_T , μ , et $\bar{\nu}_e$ ^a de ZnTe et de ses ions ZnTe⁺ et ZnTe⁻

Système	Méthodes	R_e	E_T	μ	$\bar{\nu}_e$
ZnTe	HF-LANL2DZ	2.490	-71.3528	6.229	208.1
	MP2- LANL2DZ	2.439	-71.5688	6.255	246.4
	CCSD(T)-LANL2DZ	2.473	-71.5705	6.321	227.1
ZnTe+	UHF-LANL2DZ	2.713	-71.1099	6.501	130.0
	UMP2- LANL2DZ	2.538	-71.2995	6.869	236.7
	UCCSD(T)-LANL2DZ	2.625	-71.3022	6.714	186.7
ZnTe-	UHF-LANL2DZ	2.584	-71.4255	1.924	178.2
	UMP2- LANL2DZ	2.541	-71.6320	1.908	215.8
	UCCSD(T)-LANL2DZ	2.588	-71.6346	1.877	188.2
Expérimentale		2.636^b	-	-	228^d
		2.54^c			200^e

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

^{b,c} Références [26],[27]

^{d,e} Références [28], [29]

III.1.2.Énergie d'ionisation et affinité électronique de ZnTe et ses ions

Le potentiel d'ionisation(PI) et l'affinité électronique (AE) sont calculés avec le théorème de Koopmans :

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

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

$$X = \text{ZnTe ou ZnTe}^+ \text{ ou ZnTe}^-$$

Les valeurs des énergies de la HOMO, la LUMO, le gap énergétique, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique du système ZnTe et de ses ions, sont rapportées dans le tableau 3. Les données expérimentales sont disponibles uniquement pour le système ZnTe.

Tableau 3 : énergies des orbitales HOMO et LUMO et gap énergétique $E=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$, potentiel d'ionisation (PI) et affinité électronique (AE) de ZnTe et ses ions

Système	Méthode	HOMO	LUMO	E	PI	AE
ZnTe	HF-LANL2DZ	-5.24	-2.88	2.36	5.24	2.88
	MP2- LANL2DZ	-5.25	-2.90	2.35	5.25	2.90
	CCSD(T)-LANL2DZ	-4.81	-3.46	1.35	4.81	3.46
ZnTe ⁺	UHF-LANL2DZ	-4.68	-3.70	0.98	4.68	3.70
	UMP2- LANL2DZ	-4.76	-3.53	1.23	4.76	3.53
	UCCSD(T)-LANL2DZ	-4.73	-3.62	1.11	4.73	3.62
ZnTe ⁻	UHF-LANL2DZ	-3.56	-0.95	2.61	3.56	0.95
	UMP2- LANL2DZ	-3.51	-0.93	2.58	3.51	0.93
	UCCSD(T)-LANL2DZ	-3.59	-0.95	2.63	3.59	0.95
Expérimentale		-	-	2.3^a	-	3.53^b

^a Référence [30]^b Référence [31]

L'examen de ce tableau indique que :

Ñ Le gap énergétique du système neutre, donné par MP2 est en excellent accord avec le gap expérimental (l'écart de 0.05 eV).

Ñ La méthode CCSD(T) présente un gap énergétique inférieur au gap expérimental.

Ñ Pour le cation, le plus grand gap énergétique est obtenu au niveau de MP2, tandis que pour l'anion, le gap énergétique supérieur est fourni par la méthode CCSD(T).

Ñ Concernant les potentiels d'ionisation des systèmes étudiés, l'ordre d'évolution est le suivant : $PI_{\text{neutre}} > PI_{\text{cation}} > PI_{\text{anion}}$

Ñ L'ordre pour les affinités électroniques est représenté ainsi :

$$AE_{\text{cation}} > AE_{\text{neutre}} > AE_{\text{anion}}$$

- J) Pour ZnTe, c'est la méthode CCSD(T) qui présente le meilleur accord avec l'expérimentale (l'écart de 0.07 eV).

III.1.3. Energies de dissociation de ZnTe et se ions

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

$$D_e = D_0 + 1/2 \epsilon_e$$

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

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

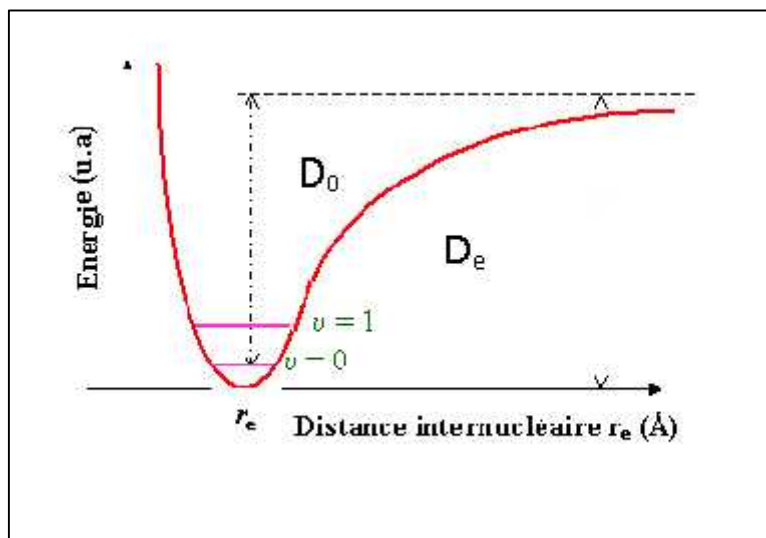


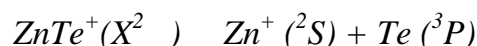
Figure.1: Détermination de l'énergie de dissociation

Expérimentalement, les valeurs de l'énergie de dissociation sont basées essentiellement sur des données thermochimiques, le cas pour le système neutre ZnTe [32].

En théorie, seules quelques études ont été effectuées pour la détermination de l'énergie de dissociation (D_e) de ZnTe. Rengin Pekoz, Sakir Erkoç [33] et Mustafa Kurban [34] ont calculé D_e et ont montré que ZnTe se dissocie selon la relation ci-dessous:



Pour $ZnTe^+$, nous donnons la dissociation suivant cette relation :



Pour ZnTe⁻ La dissociation est :



Les énergies de dissociation des systèmes étudiés sont obtenues à partir des courbes d'énergie potentielle tracées avec les différents modèles utilisés. Ces courbes sont représentées respectivement pour ZnTe, ZnTe⁺ et ZnTe⁻ sur les figures 2,3 et 4.

Les valeurs des énergies (D_e) sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 4: Energies de dissociations (D_e) de ZnTe et de ses ions

Système	Méthode	D_e (eV)
ZnTe	HF-LANL2DZ	1.195
	MP2- LANL2DZ	1.588
	CCSD(T)-LANL2DZ	1.143
ZnTe ⁺	UHF-LANL2DZ	0.52
	UMP2- LANL2DZ	1.15
	UCCSD(T)-LANL2DZ	1.08
ZnTe ⁻	UHF-LANL2DZ	0.69
	UMP2- LANL2DZ	0.9
	UCCSD(T)-LANL2DZ	1.01
Expérimentale		0.95^a

^a *Référence [32]*

Nous notons que l'énergie de dissociation du système neutre est supérieure à celles des ions. L'ordre croissant des énergies est le suivant :

$$D_e \text{ anion} < D_e \text{ cation} < D_e \text{ neutre}$$

Pour ZnTe et ZnTe⁺, la méthode MP2 donne la plus grande valeur de D_e . Concernant ZnTe⁻, l'énergie de dissociation supérieure est obtenue au niveau de CCSD(T).

La valeur de D_e de ZnTe estimée par la méthode CCSD(T) est en accord avec l'expérience avec un écart de 0.19 eV.

Les énergies de dissociation des mêmes systèmes sont également calculées en utilisant le programme Molpro. Ces calculs vont servir à déduire le meilleur accord avec les données expérimentales.

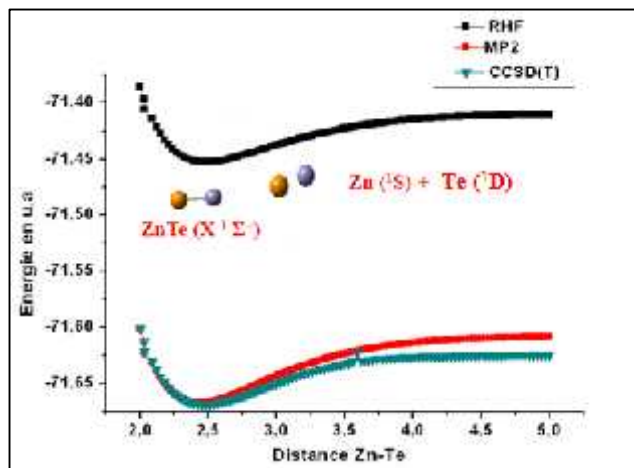


Figure 2 : Courbes d'énergie potentielle de ZnTe déterminée avec différents modèles de chimie quantique.

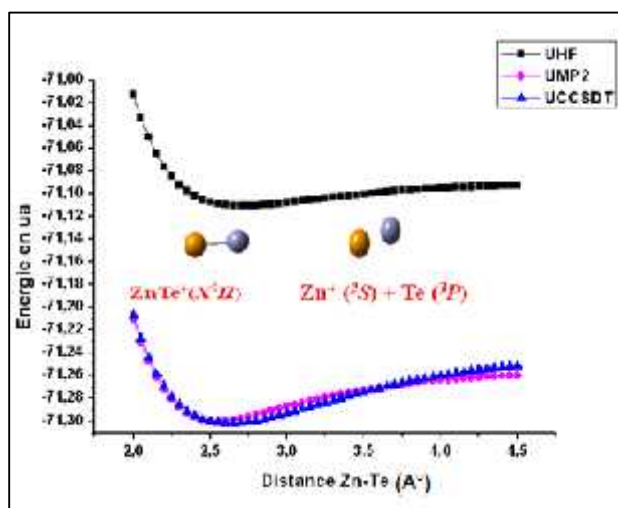


Figure 3 : Courbes d'énergie potentielle de $ZnTe^+$ déterminée avec différents modèles de chimie quantique.

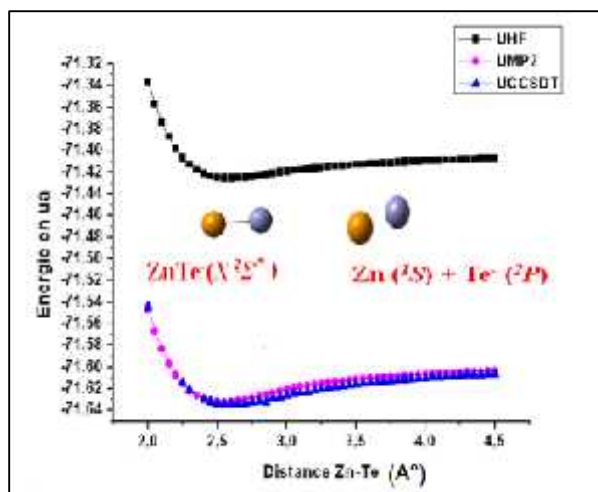


Figure 4 : Courbes d'énergie potentielle de $ZnTe^-$ déterminée avec différents modèles de chimie quantique

III.2. Constantes spectroscopiques des états excités de ZnTe et de ses ions

Les courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités sont étudiées pour le système ZnTe et ses ions ZnTe^+ et ZnTe^- .

A l'aide du programme Molpro nous avons l'avantage de décrire plusieurs états excités simultanément.

Les courbes d'énergie potentielle sont représentées respectivement pour ZnTe, ZnTe^+ et ZnTe^- sur les figures 5, 6 et 7.

Le tableau 5 regroupe les constantes spectroscopiques de l'état fondamental et des états excités des systèmes étudiés.

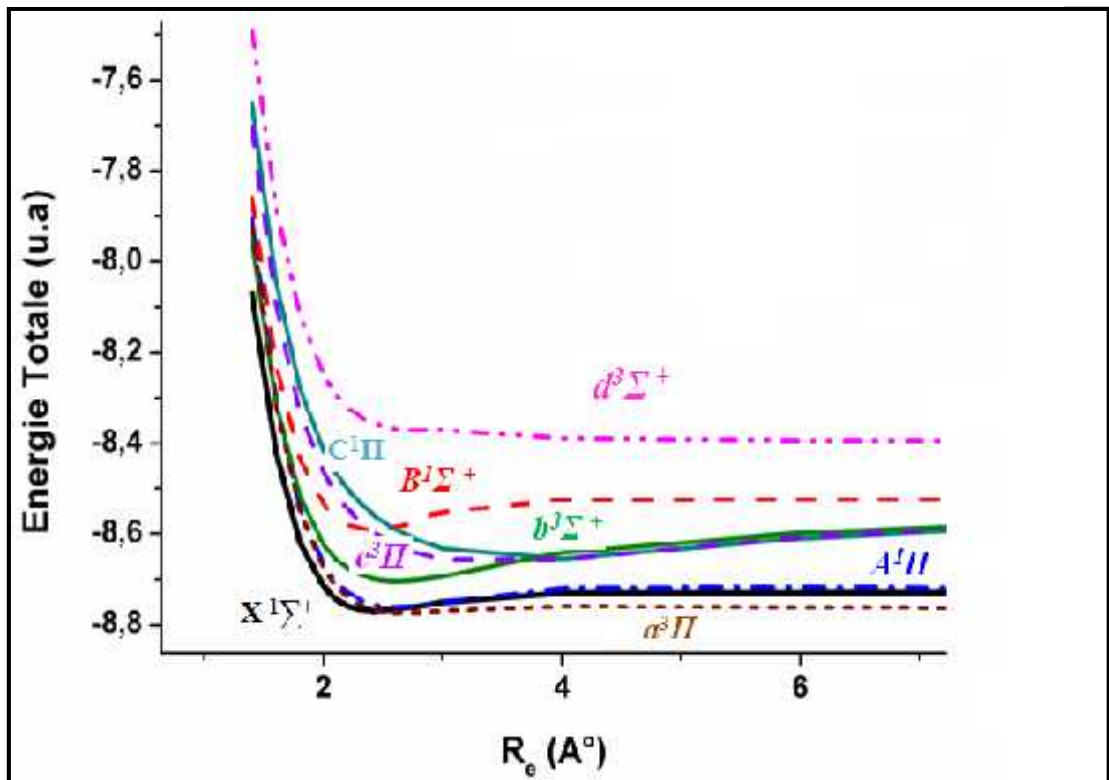


Figure .5 : Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental et des états excités de ZnTe

III.2.1. Système neutre ZnTe

Les courbes d'énergie potentielle sont tracées pour l'état fondamental X^1+ et les trois états excités singulets : B^1+ , A^1 et C^1 , ainsi que les quatre états triplets : d^3+ , b^3+ , a^3 et d^3 .

Les états électroniques convergent vers les limites de dissociation les plus basses suivantes : Zn (1S) + Te (3P), Zn (1S) + Te (1D), Zn (1S) + Te (1S).

Nous remarquons d'après la figure 5 que l'état fondamental de la molécule ZnTe est X^1+ suivi des états a^3 et A^1 . Ces états électroniques se croisent dans la gamme d'énergie entre (8.8-8.6) u.a, ce qui implique la présence d'interactions de type rotationnel et spin-orbite.

Les courbes de surface d'énergie potentielle montrent que l'énergie de l'état triplet a^3 est inférieure à celle de l'état singulet ; cela peut être interprété avec 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 s'ils possèdent des spins parallèles.

En analysant les résultats des constantes spectroscopiques rapportés dans le tableau 5, nous remarquons que :

La distance internucléaire R_e de l'état fondamental est inférieure aux valeurs expérimentales [26,27], les écarts sont 0.19 Å et 0.1 Å respectivement.

La même valeur de R_e est enregistrée pour l'état fondamental X^1+ et l'état excité B^1+ ($R_e' = R_e''$). 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.

La distance R_e de l'état excité A^1 diffère de celle de l'état fondamental X^1+ , de telle sorte que $R_e' > R_e''$: c'est le deuxième cas du principe de Franck Condon.

Pour l'état C^1 , $R_e' > R_e''$, c'est le troisième cas du principe de Franck Condon.

La fréquence de vibration ω_e de l'état fondamental est en accord avec les valeurs expérimentales [28,29], les écarts sont de l'ordre de 10 cm^{-1} et 18 cm^{-1} respectivement. La plupart des fréquences de vibration des états excités sont supérieures à celle de l'état fondamental.

La majorité des énergies de dissociation des états excités sont inférieures à celle de l'état fondamental mis à part les états b^3+ et c^3 .

La valeur calculée de l'énergie de dissociation de l'état fondamental présente un bon accord avec le résultat expérimental [32] par rapport aux calculs effectués avec le programme Gaussian. L'écart est de 0.17 eV. L'état électronique $X^1 +$ présente la petite valeur de la constante rotationnelle B_e .

Nos résultats sont comparés au travail effectué sur l'oxyde de zinc et son anion [35].

Tableau 5 : Constantes spectroscopiques des différents états de ZnTe et de ses ions

Système	Etat	$R_e / (\text{Å})$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{Xe} / \text{cm}^{-1}$	B_e / cm^{-1}	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$D_e (\text{eV})$
ZnTe	$X^1 +$	2.44	218.119	1.794	0.37010	0.00399	1.12
	$B^1 +$	2.44	333.988	0.66701	0.09518	0.00015	1.02
	A^1	2.6	455.647	3.54125	0.32115	0.00334	1.09
	C^1	4	207.221	0.32168	0.14948	0.00049	0.95
	$b^3 +$	2.6	418.432	0.20234	0.31714	0.00276	1.69
	$d^3 +$	2.8	115.223	0.77831	0.09092	0.00057	0.59
	a^3	2.7	362.412	5.70112	0.30227	0.00486	0.29
	c^3	3	264.104	0.99824	0.18681	0.00105	1.34
ZnTe⁺	X^2	2.6	408.342	4.25648	0.31873	0.00405	0.99
	C^2	4	66.515	1.56184	0.12366	1.56184	0.032
	$A^2 +$	3	254.928	1.22017	0.24323	0.00331	0.79
	$B^2 +$	3	234.313	5.78600	0.23549	0.00435	0.21
	b^4	3	232.312	2.12933	0.20411	0.00247	0.62
	c^4	6	-	-	-	-	-
	$d^4 +$	8	-	-	-	-	-
	$a^4 +$	8	-	-	-	-	-
ZnTe⁻	$X^2 +$	2.5	468.397	5.70567	0.34096	0.00431	2.3
	$B^2 +$	2.8	367.672	1.07869	0.26990	0.00088	3.24
	C^2	4	76.794	2.83300	0.16950	0.00590	0.18

III.2.2. Système cationique ZnTe^+

Les courbes d'énergie potentielle sont tracées pour l'état fondamental X^2 et les trois états excités doublets : $A^2 +$, C^2 , et $B^2 +$ ainsi que les quatre états quadruplets : b^4 , c^4 , $a^4 +$ et $d^4 +$. Ces états électroniques convergent

vers les limites de dissociation les plus basses suivantes : $Zn^+ (^2S) + Te (^3P)$, $Zn^+ (^2S) + Te (^1D)$, $Zn^+ (^2S) + Te (^1S)$. Le travail est similaire à celui réalisé sur le cation MgO^+ [36].

Nous notons l'absence des puits de potentiel pour les états c^4 , d^4 et a^4 (tableau.5), cela complique le calcul des constantes spectroscopiques. Ces états présentent des distances internucléaires très grandes et tendent vers l'ionisation.

Les distances R_e des états excités sont supérieures à celle de l'état fondamental.

Les états excités donnent des fréquences de vibration inférieures à celle de l'état fondamental.

L'état électronique C^2 possède une très faible énergie de dissociation, ce qui confirme son instabilité. La distance internucléaire de cet état est supérieure à celle de l'état fondamental de telle sorte $R_e' > R_e''$, donc nous notons la présence du troisième cas du principe de Franck Condon.

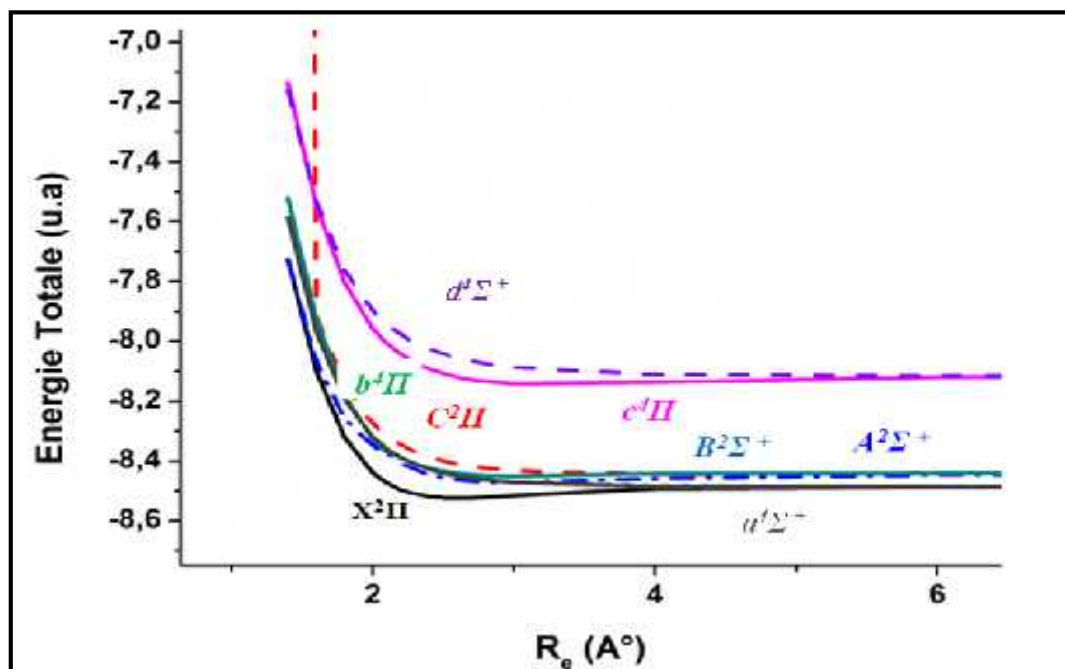


Figure .6 : Courbes de surface d'énergies potentielle de l'état fondamental et des états excités de $ZnTe^+$

III.2.3.Système anionique $ZnTe^-$

Les courbes d'énergie potentielle sont présentées pour l'état fondamental X^2 et les deux états excités doublets B^2 et A^2 . Le calcul n'a pas aboutit à des états excités quadruplets.

Ces états électroniques convergent vers la limite de dissociation la plus basse suivante : $Zn (^1S) + Te^- (^2P)$.

Un croisement entre les états $X^2 +$ et A^2 est enregistré, cela résulte à la présence d'interactions de type rotationnel et spin-orbite.

La comparaison entre les distances internucléaires indique que la première transition $X^2 + \longrightarrow B^2 +$ entre dans le cadre du deuxième cas du principe de Franck Condon ($R_e' > R_e''$).

La fréquence de vibration la plus élevée est accordée à l'état fondamental $X^2 +$.

L'état électronique $B^2 +$ donne l'énergie de dissociation la plus grande bien que l'état A^2 indique l'énergie de dissociation la plus petite.

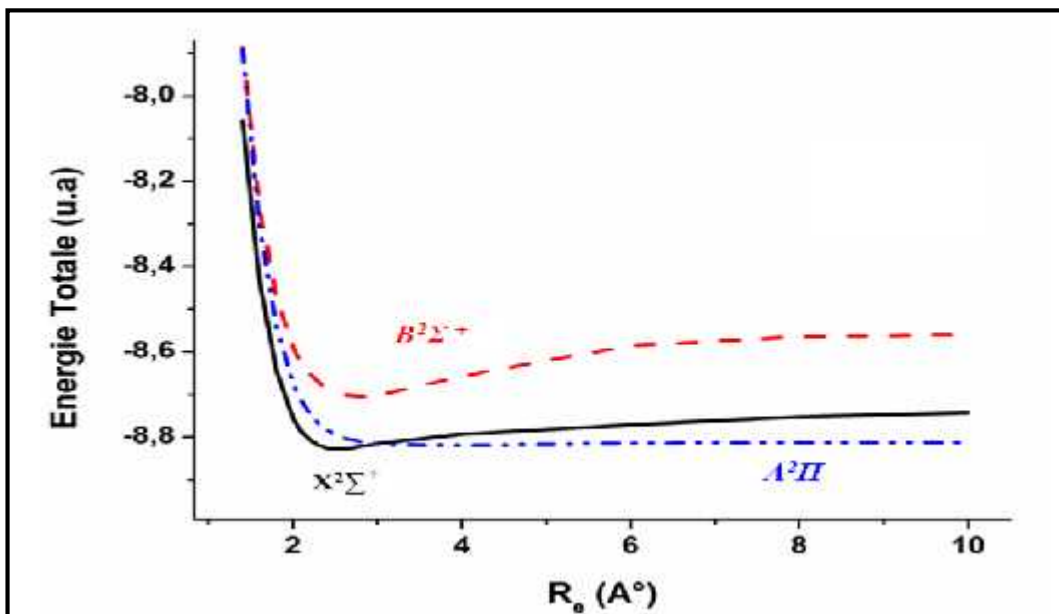


Figure .7 : Courbes de surface d'énergies potentielle de l'état fondamental et des états excités de $ZnTe^-$

III.3. Evolution des moments de transition

Les courbes d'évolution des moments de transition pour $ZnTe$ et ses ions $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$ sont rapportés respectivement sur les figures 8,9 et 10.

Nous n'avons pris en considération que les transitions permises. Ces courbes montrent des changements à différentes distances internucléaires. Des sauts soudains sont notés pour ces moments ; ceci peut s'expliquer par l'existence des croisements évités entre les courbes d'énergie potentielle à ces distances particulières. D'autre part, ces changements sont souvent liés aux fortes interactions (responsables du transfert d'électrons) et au changement de signe des

fonctions d'onde électroniques. Ces moments dipolaires de transition seront utiles dans la conception des expériences futures (fluorescence, luminescence ...etc.) pour les molécules ZnTe , ZnTe^+ et ZnTe^- . Nous rappelons que le zinc a été détecté dans le milieu interstellaire [37]. Des recherches avancées sur ce domaine pourront servir prochainement à détecter nos systèmes diatomiques.

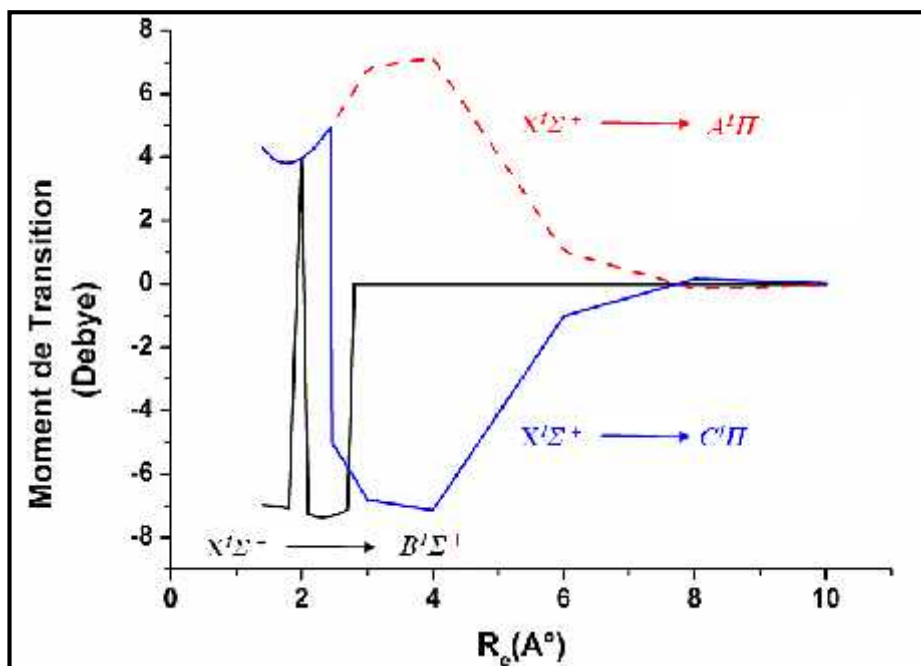


Figure .8 : Evolution du moment de transition de ZnTe

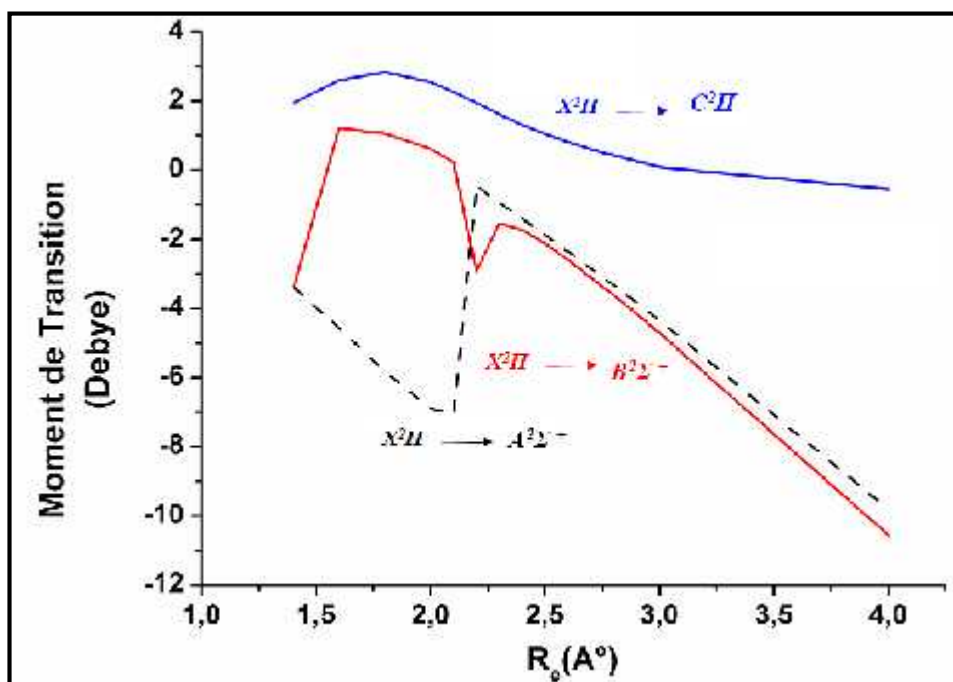
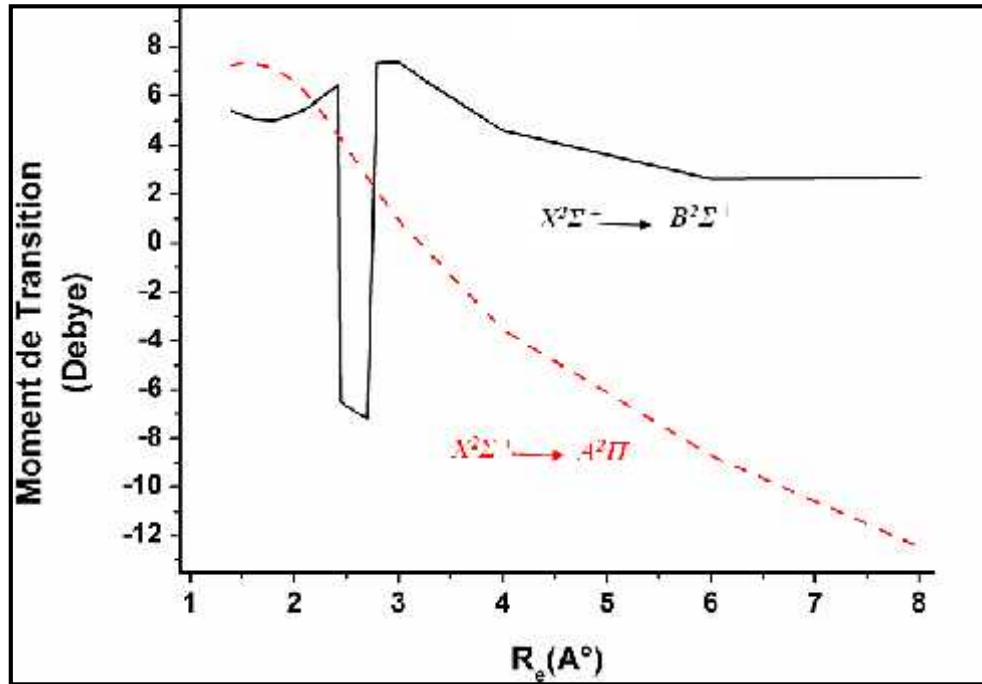


Figure .9 : Evolution des moments de transition de ZnTe^+

Figure .10: Evolution des moments de transition de $ZnTe^-$

III.4. Propriétés des états excités de ZnTe et ses ions

Les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, les longueurs d'onde du système ZnTe et de ses ions sont exposés dans le tableau 6

Tableau6 : Energie d'excitation (E_{exc}), en eV, force d'oscillateur (f), longueur d'onde de transition (λ) en nm des états excités de ZnTe et de ses ions

Système	E_{exc}	f	Transition
ZnTe	6.07	204.03	1.48 H-2-L (48.02%) H-1-L+1 (25.92%)
	5.37	230.83	0.06 H-L+3 (79.38%)
	3.65	339.55	0.03 H-2-L (50%)
ZnTe ⁺	6.25	198.26	0.92 H-1-L+1 (98%)
	7.79	159.14	0.57 H-2-L+2 (98%)
	7.63	162.44	0.46 H-2-L+1 (98%)
ZnTe ⁻	4.78	259.35	0.99 H-1-L+1(50%)
	4.31	287.68	0.06 H-1-L+2 (67.28%)
	5.07	244.31	0.04 H-3-L (85%)

L'examen du tableau 6 permet de constater que :

- la force d'oscillateur augmente en passant de ZnTe à $ZnTe^-$ à $ZnTe^+$
- le système $ZnTe^-$ présente des longueurs d'onde plus grandes que celles de ZnTe et $ZnTe^+$ (figure.11).
- Les énergies d'excitation de $ZnTe^+$ sont très élevées par rapport aux autres systèmes.

Les transitions majoritaires pour les bandes d'absorption intense sont :

HOMO-2-LUMO (48.02%) pour ZnTe, HOMO-1-LUMO+1 (98%) pour $ZnTe^+$ et HOMO-1-LUMO+1(50%) pour $ZnTe^-$.

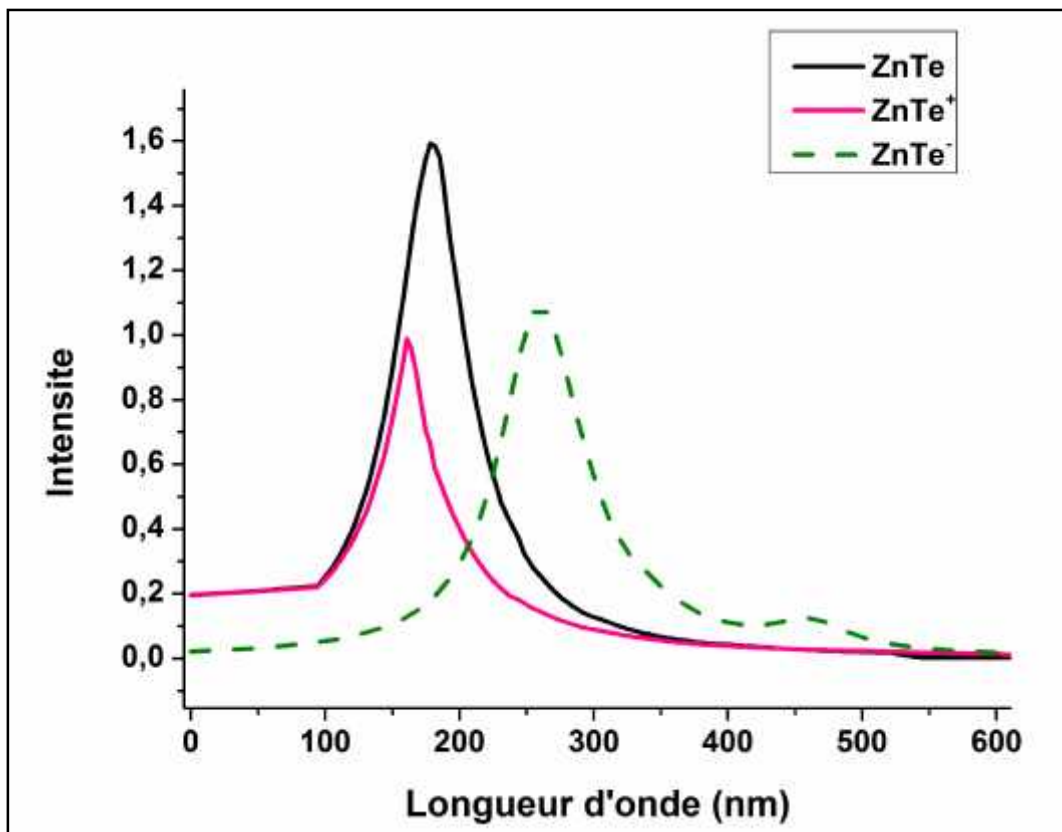


Figure .11: Spectre d'absorption de ZnTe et de ses ions.

IV. Conclusion

A partir de notre étude de la molécule ZnTe et de ses ions $ZnTe^+$ et $ZnTe^-$, nous avons abouti aux conclusions suivantes:

-Un accord entre les calculs et l'expérience est enregistré.

-Les résultats obtenus avec le logiciel Gaussian sont meilleurs que ceux de Molpro. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de l'évaluation de la distance internucléaire et la fréquence de vibration de l'état fondamental de ZnTe.

- Les fréquences de vibration sont basses et se situent dans le domaine infrarouge lointain. Cela confirme que ZnTe est employé dans la détection du rayonnement THZ (domaine entre IR et micro-ondes).

-Les grandeurs énergétiques (D_e , AE) estimées par nos calculs Gaussian sont proches des valeurs expérimentales. Pour D_e , le meilleur accord est obtenu à l'aide du code Molpro.

Pour ZnTe, la distance internucléaire R_e ne change pas au cours de la transition $X^2 + -B^1 +$. La molécule ZnTe présente une transition verticale sans variation de la valeur de R: c'est le premier cas du principe de Franck Condon.

Les états électroniques de ZnTe convergent vers les limites de dissociation les plus basses suivantes : Zn (1S) + Te (3P), Zn (1S) + Te (1D) et Zn (1S) + Te (1S).

Les états électroniques de $ZnTe^+$ convergent vers les limites de dissociation les plus basses suivantes : Zn^+ (2S) + Te (3P), Zn^+ (2S) + Te (1D) et Zn^+ (2S) + Te (1S).

L'état électronique C^2 de $ZnTe^+$ est instable car il présente une très faible énergie de dissociation. La distance internucléaire de cet état est supérieure à celle de l'état fondamental de telle sorte $R_e' > R_e''$ (troisième cas du principe de Franck Condon).

Les états électroniques de $ZnTe^-$ convergent vers la limite de dissociation la plus basse suivante : Zn (1S) + Te^- (2P).

L'état électronique $B^2 +$ de $ZnTe^-$ donne l'énergie de dissociation la plus grande bien que l'état A^2 présente l'énergie de dissociation la plus faible.

Des croisements entre les états excités de ZnTe et $ZnTe^-$ sont enregistrés. Cela est dû à la présence d'interactions de type rotationnel et spin-orbite.

L'évolution des moments dipolaires de transition sont utiles dans la conception des expériences futures (fluorescence, luminescence ...etc) pour la molécule ZnTe et ses ions

-Une augmentation de la force d'oscillateur (f) est observée en allant de ZnTe à ZnTe^- à ZnTe^+ .

-Les transitions de ZnTe^+ nécessitent des énergies d'excitation très élevées.

Bibliographie

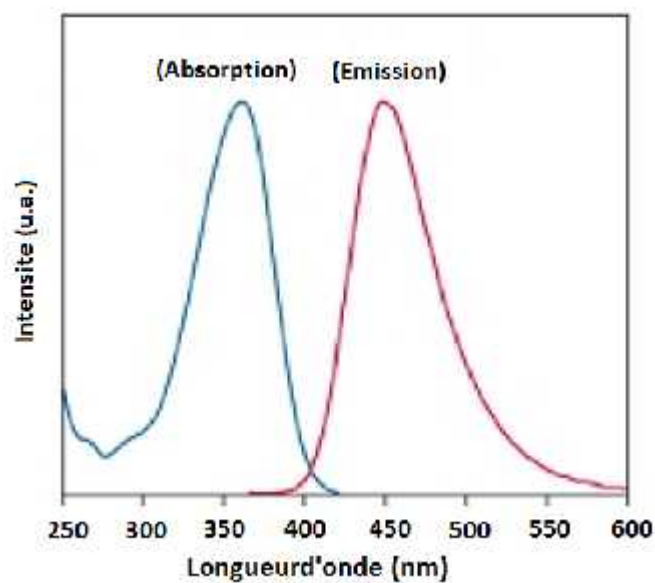
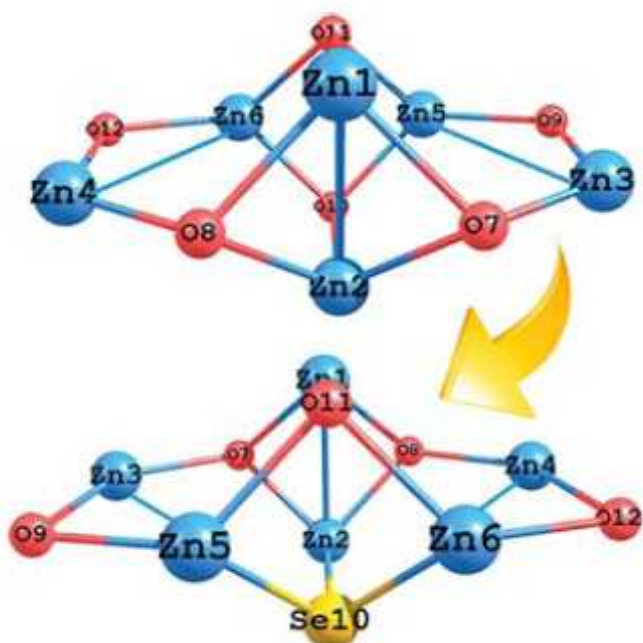
- [1] J. Zyss (Eds): “*Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*”, Academic Press, New York, (1993).
- [2] M. Albota, D. Beljonne, J.L. Brédas, J.E. Ehrlich, J.Y. Fu, A.A. Heikal, S.E. Hess, T. Kogej, M.D. Levin, S.R. Marder, D. McCordmaughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, C. Subramaniam, 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, *Journal. American. Chemistry. Society.* **126**, 12234. (2004).
- [5] X. Zhou, J.K. Feng, A.M. Ren, *Chemical. Physics. Letters.* **403**, 7. (2005).
- [6] B.L. Crowder, F.F. Morehead, P.R. Wagner, *Applied. Physics. Letters.* **8**, 148. (1966).
- [7] A.N. Georgobiani and M.K. Sheĭnkman, *Physics of II–VI Compounds*, Ed. by (Nauka, Moscow, 1986)
- [8] Q. Wu, M. Litz, X.-C. Zhang, *Applied. Physics. Letters.* **68**, 2924 (1996).
- [9] T. Suriwong, S. Thongtem, T. Thongtem. *Materials Letters*, **63**, 2103–6. (2009).
- [10] QF Meng, CB Jiang, SX. Mao. *Journal Crystal Growth*, **310**, 4481–6. (2008)
- [11] S. Kumar, B. S. Williams, Q. Hu and J. L. Reno, "1.9-THz quantum-cascade lasers with one-well injector." *Applied Physics Letters*, vol. **88**, 121-123. (2006).

- [12] V. L. Malevich, R. Adomavicius, and A. Krotkus, "THz emission from semiconductor surfaces," *Comptes rendus de physique*, vol. **9**, 130–141, (2008).
- [13] **N. Bensiradj**, O.Ouamerali, A. Dekhira, S. Bennedjai and T. Vicente " *Ab initio calculations of the ground and excited states of the ZnTe molecule and its ions $ZnTe^+$ and $ZnTe^-$* " journal of physical chemistry ;under review (2017).
- [14] G. K. Woodgate, "*Elementary Atomic Structure*". McGraw Company, New York (1970).
- [15] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89, (1928); V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126, (1930).
- [16] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618, (1934); J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *International. Journal of Quantum Chemistry. Symp.*, **10**, 1, (1976).
- [17] R.J. Bartlett, "Modern Electronic Structure Theory", (ed. D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore) 2, 1047-1131 (1995).
- [18] Gaussian 03, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, and all J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [19] P. J. Hay, W. R. Wadt, *Journal. Chemistry. Physics.*, **82**, 270. (1985).
- [20] H-J. Werner et P.J. Knowles avec les contributions de R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Loyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Petersen, R. Pitze, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, A.J. Stone, and T. Thorsteinsson, MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs(2012)
- [21] P. J. Knowles and H.-J. Werner. *Chemical. Physics. Letters* **115**, 259 (1985).
- [22] F. Schautz, H.-J. Flad, M. Dolg, *Theoretical. Chemistry. Account.* **99**, 231 (1998).

-
- [23] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Molecular Physics*. **80**, 1431 (1993).
- [24] J. Senekowitsch *et al.*, Johan Wolfgang Goethe- Universität, Frankfurt (1989).
- [25] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *Journal. Chemical. Physics.*, **108**, 4439. (1998).
- [26] S. W. Biernacki, U. Scherz, and C. Schrepel, *Physical. Review. B*, **56**, 4592 (1997).
- [27] D. K. Ward, X. W. Zhou, B. M. Wong, F. P. Doty, and J. A. Zimmerman, *Physical. Review. B*, **86**, 245203 (2012).
- [28] A.D. Corso, S. Baroni, R. Resta, *Physical. Review. B*. **47**, 3588,(1993).
- [29] N. Vagelatos, D. Wehe, J.S. King, *Journal. Chemical. Physics*. **60**, 3613 ,(1974).
- [30] T. Mahalingam, V. S. John, S. Rajendran, P. J. Sebastian, *Semiconductor. Science. Technology*.**17**,465 (2002).
- [31] H. Hartmann R. Mach and B. selle ; in current in materials science, vol 9 topic Ed, E Kaldis North Holland Amsterdam , pp1-414,(1982).
- [32] 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).
- [33] R Pekoz, S Erkoç *Physica E* **40**, 2921 (2008)
- [34] M. Kurban and , S. Erkoç *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* Vol. **12**, 2605–2615, (2015).
- [35] C. A. Fancher, H. L. de Clercq, O. C. Thomas, D. W. Robinson, and K. H. Bowena *Journal. Chemical. Physics.*, Vol. **109**, No. 19, (1998).
- [36] A Maatouk, A Benhouria, O.Yazidi, N Jaidane and M Hochlaf ,*Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. **44**, 225101 (2011).
- [37] D.J. York, M. Jura, *the astrophysical journal*, **254**, 88-93, (1982).

Chapitre IV

Etude des clusters $(ZnO)_6$ substitués par le sélénium et le tellure



« La valeur d'une idée dépend de son utilisation »

Thomas Edison (1847- 1931)

I. Introduction

Parmi les sources des énergies renouvelables disponibles, l'énergie solaire se présente comme l'alternative la plus prometteuse et la plus durable. Au cours des dernières années, plusieurs dispositifs photovoltaïques ont été développés; notamment celles à base des nanostructures des matériaux semi-conducteurs à gap intermédiaire de la famille des éléments II-VI [1].

Récemment les nanostructures des oxydes métalliques à base de semi-conducteurs II-VI ont fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques en raison de leurs propriétés intéressantes comme la nanomorphologie, la nontoxicité et les activités catalytiques [2,3]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un des oxydes métalliques les plus importants. Il est adaptable dans les applications en temps que capteur / transducteur [4] et aussi dans de nombreuses applications technologiques [5,6]. ZnO est employé dans la fabrication des diodes électroluminescentes de l'UV [7] et les dispositifs solaires [8,9].

La réalisation de plusieurs travaux relatifs aux nanomatériaux de ZnO se sont concentrés sur les atomes et les structures électroniques caractérisant les nanoformes de ce semi conducteur [10-16].

Le dopage est un processus introduisant une impureté dans un matériau pur afin de changer ses propriétés électriques et optiques. Un tel procédé a été utilisé avec succès pour la modification des propriétés de ZnO [17-23]. Dans notre cas, nous avons choisis le sélénium et le tellure comme dopants pour le remplacement des atomes d'oxygène dans ZnO.

L'intérêt croissant porté à l'étude des composés formés par le zinc avec du sélénium ou du tellure est due aux nombreuses applications offertes par ces deux derniers. Ils sont employés dans les dispositifs optoélectroniques [24] et le développement efficace des cellules solaires à faible coût [25-27]. Ils servent aussi à la détection du rayonnement TéraHertz [28]. Ils possèdent un rôle primordial dans plusieurs applications en médecine, sécurité et environnement [29].

La photoréponse de ZnO est limitée à la lumière ultraviolette en raison de son large gap énergétique (3,3 eV) ne couvrant pas le total du spectre solaire.

Le dopage avec Se et Te conduit à des énergies de gap de 2,7 eV et 2,26 eV, respectivement (300 K) et permet une extension considérablement de la photoréponse de ZnO vers le visible [30].

Notre travail porte sur l'étude théorique des nano structures $(ZnO)_6$ pouvant donner lieu à de nouveaux matériaux employés dans les technologies énergétiques.

La technique du dopage est utilisée, en remplaçant un atome d'oxygène par un atome de sélénium puis un atome de tellure, en tenant compte de la contrainte de symétrie [31]. Cela implique un changement des propriétés électroniques et énergétiques.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés structurales et énergétiques de l'état fondamental et du premier état excité des clusters $(ZnO)_6$, à l'état pur et en effectuant les substitutions. Les spectres d'absorption et les spectres d'émission sont également calculés pour ces clusters.

Les clusters étudiés sont représentés selon trois géométries. La première est plane avec le groupe ponctuel de symétrie C_{2h} (Forme A), la deuxième à trois dimensions (3D) avec le groupe ponctuel de symétrie C_s (Forme B) et la troisième est caractérisée par le groupe ponctuel de symétrie C_{6v} (Forme C).

La figure .1 montre les géométries de $(ZnO)_6$ dans leurs formes pures.

La figure .2 présente les structures avec substitution (exemple le sélénium).

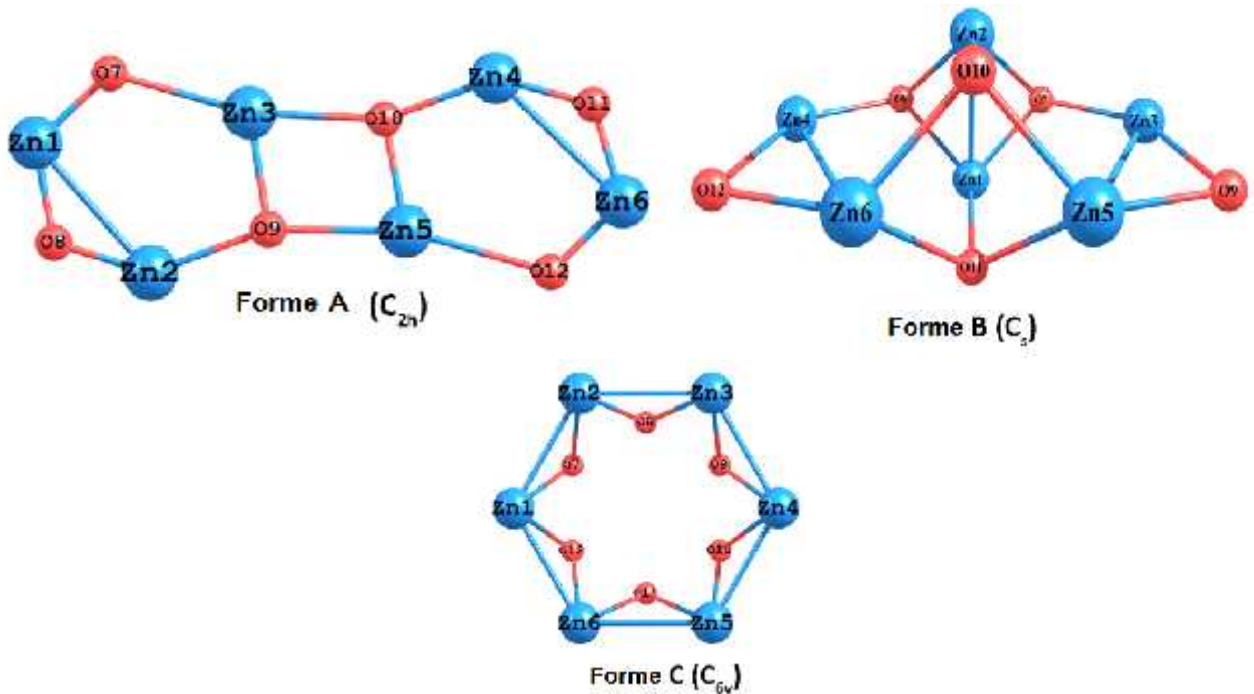


Figure .1 : Géométries des formes pures cluster $(ZnO)_6$

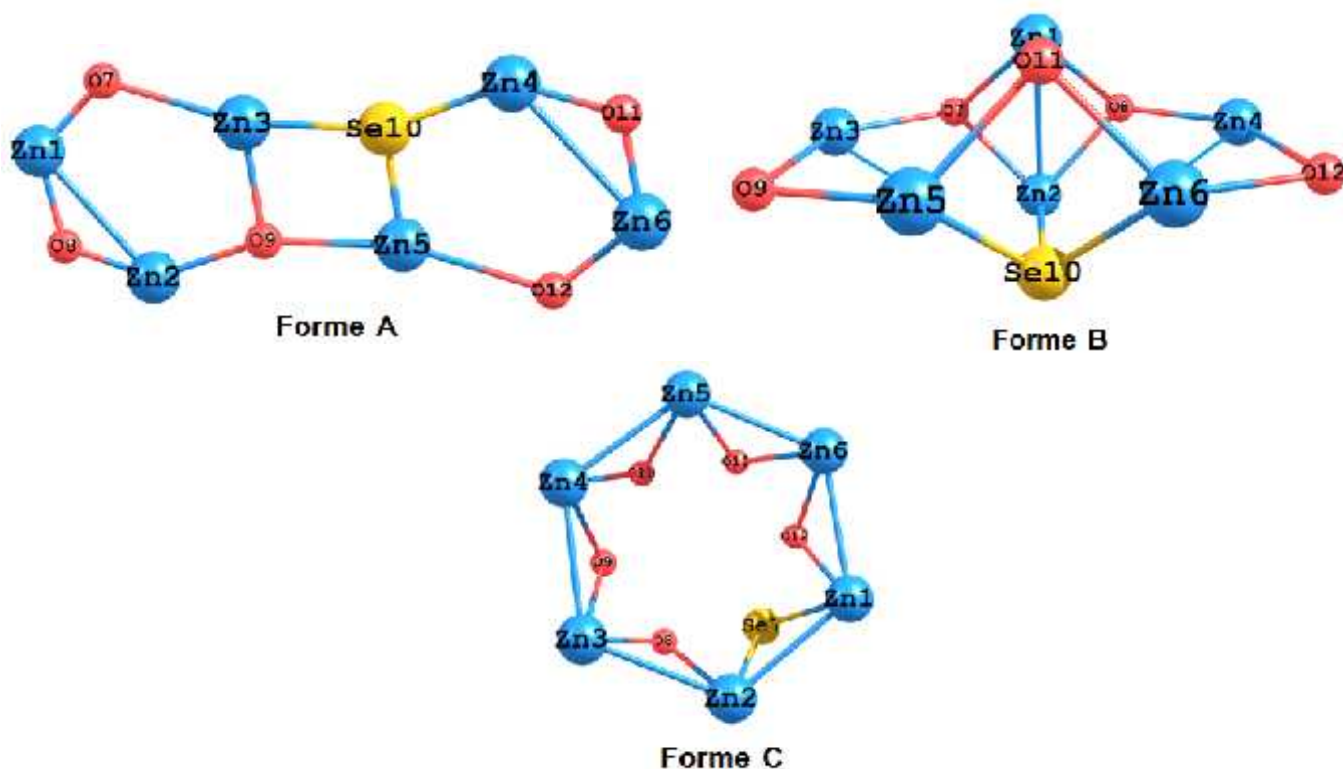


Figure .2 : Clusters substitués

II. Méthodes de calcul utilisées

Le calcul des paramètres géométriques de l'état fondamental des clusters purs et substitués est réalisé à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP [32] et la base LANL2DZ [33]. L'optimisation du premier état excité est effectuée au niveau de la méthode Hartree–Fock, Single Interaction de Configuration (HF/CIS) [34]. Chaque optimisation des géométries est suivie d'un calcul de fréquences. Ces calculs servent à la confirmation que les structures correspondent à un local minimum et ne présentent pas des fréquences imaginaires. Les spectres d'absorption sont calculés au niveau de la méthode TDDFT [35] avec la même fonctionnelle et la même base, comme excitations à partir des minima obtenus en DFT.

Concernant les spectres d'émission, l'optimisation du premier état excité est faite au niveau de la méthode CIS. Les spectres sont donnés par la méthode TDDFT. Toutes ces méthodes utilisées sont implantées dans le logiciel Gaussian 03 [36].

III. Résultats et discussions :

III.1. Les propriétés énergétiques des clusters

Les énergies totales et les moments dipolaires sont rapportés dans le tableau 1

Tableau 1:Energies totales et moment dipolaire des clusters

	X	Position	Energie totale (u-a)	Moment dipolaire (Debye)	
Forme A	Pure	-	-845.1393	0	
	Se	O(8)	-779.1928	1.01	
		O(10)	-779.1554	1.5	
		O(12)	-779.1893	1.29	
	Te	O(8)	-778.0176	0.5	
		O(10)	-777.9751	1.36	
		O(12)	-778.0131	1.05	
	Forme B	Pure	-	-845.1206	6.79
		Se	O(7)	-779.1576	5.08
O(10)			-779.1705	6.67	
O(12)			-779.1778	7.59	
Te		O(7)	-777.9807	5.35	
		O(10)	-777.9948	6.15	
	O(12)	-778.0030	7.22		
Forme C	Pure	-	-845.1351	0	
	Se	O(7)	-779.1733	0.8	
	Te	O(7)	-777.9959	0.19	

L'analyse du tableau précédent permet de tirer les remarques suivantes :

III.1.1. Energies totales

-) Les valeurs d'énergie calculées montrent que la forme A dans son état pur (-845.1393 u.a) est plus stable que les deux autres formes : (-845.1351 u.a) pour la forme C et (-845.1206 u.a) pour la forme B.
-) L'opération de substitution entraîne une élévation des énergies totales pour toutes les formes de clusters.
-) Les clusters purs sont plus stables que les clusters substitués car ces derniers sont facilement excitables et interagissent bien avec la lumière.

-) En utilisant le tellure comme substituant les énergies obtenues sont supérieures à celles calculées avec le substituant sélénium.
-) Pour la forme A, la substitution de l'oxygène (10) donne l'énergie la plus élevée. Ceci est notable pour les deux substituants.
-) Concernant la forme B, c'est la substitution de l'oxygène (7) qui fournit des grandes énergies.

III.1.2. Moment dipolaire

Le moment dipolaire est une propriété affectée par le changement de géométrie, il est à noter que :

-) Les formes A et C à l'état pur sont apolaires, quand nous appliquons la substitution, elles deviennent polaires.
-) Les valeurs du moment dipolaire obtenues en appliquant la substitution avec le sélénium sont plus grandes que celles données par les structures contenant le tellure.
-) L'accroissement du moment dipolaire des clusters substitués de la forme A est suivant cet ordre : cluster O(8)-cluster O(12)-cluster O(10)
-) Pour la forme B, la substitution de O(12) implique une augmentation du moment dipolaire, tandis que le remplacement de O(7) et O(10) engendre une diminution du moment dipolaire.
-) A propos de la forme C, nous notons une légère élévation du moment dipolaire si nous remplaçons un oxygène par le sélénium puis le tellure.

III.2. Les paramètres géométriques

Les paramètres géométriques de l'état fondamental ainsi que le premier état excité des formes pures et des formes substituées par le sélénium et le tellure, sont présentés respectivement dans les tableaux 2 et 3.

Après analyse des tableaux, nous tirons les conclusions suivantes :

III.2.1. Forme A

- Longueur de liaison

La substitution de l'oxygène par le sélénium ou le tellure provoque une élongation des longueurs de liaison, en particulier celles formées par le substituant. Ceci est notable pour les deux états : fondamental et excité.

Le passage de l'état fondamental à l'état excité entraîne un rétrécissement de la majorité des longueurs de liaison.

En appliquant la substitution, la longueur de liaison Zn (1) -Zn (2) augmente pour l'état fondamental et le premier état excité. La grande différence entre la forme pure et la forme substituée par rapport à cette longueur de liaison est enregistrée, quand le substituant (Se ou Te) remplace l'oxygène en position (8).

Après les opérations de substitutions, la longueur de liaison la plus affectée est Zn (5) -O (10) qui diffère complètement de celle de la structure pure lorsque l'oxygène en position 10 sera substitué par le sélénium ou le tellure.

- Angles de valence

Les angles de valence dans les structures substitués sont souvent plus grands que ceux de la structure pure.

La plus grande différence entre l'état fondamental et l'état excité a été remarqué au niveau de l'angle O (11) -Zn (6) -O(12). Cette remarque est valable pour la forme pure, les formes substituées par le sélénium (positions O 8, et O 12) et celle substituée par le tellure (position O12).

Après comparaison des valeurs des angles de valence de l'état excité des formes substituées (sélénium ou tellure) et ceux de la forme pure, nous remarquons que tous les angles de valence diminuent à l'exception O (7) -Zn (1) -Zn (2) et O (7) -Zn (3) -O (9) (structure substituée en O12). La même observation a été notée pour l'angle de valence O (11) -Zn (6) -O (12) lorsque la substitution a eu lieu à O 8 et O 10. Les angles de valence Zn (5) -O (10) -Zn (4) et O(11)- Zn (6) - O (12) de l'état excité des structures substituées par le sélénium diffèrent distinctement de celles des structures substituées par le tellure. La forme de cluster A est plane, donc les valeurs des angles dièdres ne sont pas incluses car il n'y a eu aucun changement après avoir effectué des substitutions.

Tableau 2 : Paramètres géométriques des trois clusters (Etat Fondamental).

Paramètres	Forme A				Forme B				Forme C	
	Pur (C _{2h})	O(8)	O(10)	O(12)	Pur (C _s)	O(7)	O(10)	O(12)	Pur (C _{6v})	O(7)
Longueur de Liaison (Å)										
Zn(1)-Zn(2)	2.837	3.035*	2.836*	2.849*	2.595	2.709*	2.617*	2.611*	2.493	3.08*
		3.096**	2.833**	2.847**		2.734**	2.628**	2.612**		3.18**
Zn(1)-O(7)	1.839	1.826*	1.838*	1.842*	2.022	2.683*	2.007*	2.021*	1.814	2.404*
		1.826**	1.837**	1.841**		2.874**	2.004**	2.022**		2.589**
Zn(2)-O(8)	1.853	2.418*	1.849*	1.852*	2.023	2.019*	2.015*	2.015*	1.815	1.807*
		2.599**	1.849**	1.852**		2.022**	2.015**	2.013**		1.808**
Zn(3)-O(9)	2.087	2.075*	2.049*	2.075*	1.845	1.831*	1.843*	1.844*	1.814	1.806*
		2.069**	2.05**	2.075**		1.83**	1.842**	1.843**		1.808**
Zn(5)-O(10)	2.086	2.088*	2.831*	2.041*	1.845	2.029*	2.697*	2.039*	1.814	1.807*
		2.086**	3.05**	2.038**		2.027**	2.894**	2.038**		1.808**
Zn(6)-O(12)	1.840	1.839*	1.836*	2.407*	1.925	1.921*	1.913*	2.536*	1.815	1.807*
		1.839**	1.834**	2.588**		1.92**	1.912**	2.723**		1.808**
Angles de valence (°)										
O(7)-Zn(1) - Zn(2)	99.6	94.2*	96.7*	99.6*	50.1	47.9*	49.5*	49.8*	24.2	43.6*
		93.1**	96.4**	99.0*		47.5**	49.3**	49.8**		46.2**
Zn(1) -Zn(2) -O(8)	40.6	51.9*	40.9*	40.5*	50.1	59.7*	49.3*	49.6*	144.4	130.5*
		54.2**	40.9**	40.5**		61.6**	48.9**	49.5**		132.8**
O(7)-Zn(3) - O(9)	117.5	116.3*	117.1*	118.8*	123.4	120.8*	126.4*	123.6*	168.3	169.7*
		116.8**	116.6**	118.6**		121.3**	127.3**	124.0**		170.2**
Zn(5) -O(10) -Zn(4)	111.7	110.9*	85.9*	114.0*	88.7	88.8*	69.5*	88.9*	131.7	127.3*
		110.7**	82.9**	114.6**		88.8**	65.3**	88.9**		128.9**
O(9)-Zn(5) - O(10)	87.3	87.3*	88.7*	87.7*	129.8	130.4*	125.6*	128.9*	168.3	166.9*
		87.4**	89.1**	87.8**		130.4**	124.5**	128.8**		166.8**
O(11)-Zn(6) -O(12)	139.6	138.6*	143.4*	144.7*	129.7	130.7*	127.8*	134.3*	168.3	169.7*
		138.7**	144.6**	145.0**		131.4**	127.3**	134.9**		170.2**
Angles de dièdre (°)										
Zn(3)-O(7)-O(8)-Zn(4)	-	-	-	-	0.1	0.0*	0.0*	0.0*	-	-
						0.0**	0.0**	0.0**		
O(11)-Zn(1)-Zn(2)-O(10)	-	-	-	-	0.0	0.0*	0.0*	0.0*	-	-
						0.0**	0.0**	0.0**		
O(12)-Zn(6)-O(11)-Zn(5)	-	-	-	-	166.0	167.8*	164.6*	-179.8*	-	-
						167.7**	164.4**	-176.7**		

(*) Substitution avec le Sélénium. (**) Substitution avec le Tellure

III.2.2. Forme B

- Longueur de liaison

Le déplacement de l'état fondamental à l'état excité de la forme pure, entraîne une diminution de toutes les longueurs de liaison, à l'exception de Zn (1) -Zn (2) et Zn (6) -O (12). Pour les structures substituées, nous enregistrons une élongation de la majorité des longueurs de liaison.

La substitution de l'oxygène de position 10 influe largement sur la longueur de liaison Zn (5) -O (10). Cette dernière change complètement par rapport à sa valeur dans la forme pure. Cela est observé pour l'état fondamental et l'état excité. Les longueurs de liaison des structures substituées en position O (12) sont les moins affectées par rapport aux formes substituées.

- Angles de valence

Lors du passage de l'état fondamental à l'état excité de la forme pure, nous observons en général une augmentation des angles de valence. Toutefois dans le cas des structures contenant le sélénium ou le tellure, tous les angles de valence diminuent à part Zn (5) -O (10) -Zn (4) quand la substitution aura lieu à toutes les positions.

Notons aussi l'augmentation des angles O (9) -Zn (5) -O (10) des structures substituées en position O(7) et O (12), ainsi que O (11) -Zn (6) -O (12) des structures substituées en position O(12).

En effectuant les substitutions, les angles de type Zn-Se-Zn et Zn-Te-Zn diminuent de manière significative pour les deux états : fondamental et excité.

- Angles de dièdre

Les angles dièdres sont présentés uniquement pour la forme B en raison de sa structure à trois dimensions (3D) qui fait clarifier le concept de planéité. Cette dernière est observée pour les angles Zn (3) -O (7) -O (8) -Zn (4) et O (11) -Zn (1) -Zn (2) -O (10) pour la forme pure et les formes substituées à différentes positions. Les structures substituées en O (12) sont les plus proches de la planéité. Il est clair que la substitution n'a pas vraiment un effet significatif sur cette propriété, ceci est valable tant pour l'état fondamental et l'état excité.

La forme B n'est pas plane malgré la présence de quelques angles de dièdre qui sont égale à 0° . Lorsque la substitution prendra effet, certains angles tels que Zn (3) -O (7) -O (8) -Zn (4) = 0° et O (12) -

Zn (6) -O (11) -Zn (5) = $179,88^\circ$ (voir le tableau 1) se rapprochent de la planéité.

Tableau 3 : Paramètres géométriques des trois clusters (Etat Excité).

Paramètres	Forme A				Forme B				Forme C	
	Pure (C _{2h})	O(8)	O(10)	O(12)	Pure (C _s)	O(7)	O(10)	O(12)	Pure (C _{6v})	O(7)
Longueur de Liaison (Å°)										
Zn(1)-Zn(2)	2.869	3.020* 3.36**	2.86* 2.765**	2.908* 2.873**	2.617	2.762* 2.785**	2.716* 2.731**	2.628* 2.626**	3.31	3.39* 3.411**
Zn(1)-O(7)	1.804	1.786* 1.805**	1.92* 1.802**	1.807* 1.805**	1.987	2.639* 2.829**	1.945* 1.926**	1.988* 1.994**	1.78	2.59* 2.652**
Zn(2)-O(8)	1.811	2.389* 2.583**	1.93* 1.810**	1.812* 1.813**	1.989	1.987* 1.988**	2.027* 2.033**	1.989* 2.003**	1.781	1.811* 1.810**
Zn(3)-O(9)	2.187	2.218* 2.039**	2.153* 2.111**	2.136* 2.124**	1.8	1.788* 1.787**	1.815* 1.806**	2.041* 1.799**	1.781	1.779* 1.801**
Zn(5)-O(10)	1.996	2.082* 2.099**	3.63* 3.752**	1.955* 1.993**	1.8	2.009* 2.009**	2.797* 2.804**	1.985* 2.010**	1.781	1.778* 1.773**
Zn(6)-O(12)	2.104	1.952* 1.804**	1.807* 1.798**	2.583* 3.119**	1.972	1.971* 1.973**	1.837* 1.812**	2.501* 2.726**	1.78	1.78* 1.785**
Angles de valence (°)										
O(7)-Zn(1) – Zn(2)	92.8	84.6* 70.2**	81.5* 77.8**	94.5* 93.4**	47.3	45.9* 45.5**	48.1* 48.0**	48.6* 48.8**	35.8	41.7* 43.0**
Zn(1) -Zn(2) -O(8)	58.7	51.3* 48.5**	48.0* 41.3**	46.1* 38.3**	47.3	58.5* 60.5**	45.6* 45.5**	48.7* 49.0**	142.7	128.8* 127.7**
O(7)-Zn(3) - O(9)	111.6	106.9* 106.7**	86.7* 103.7**	114.3* 113.2**	127.4	88.9* 89.0**	126.6* 125.0**	89.6* 123.8**	167.1	168.3* 170.8**
Zn(5) -O(10) -Zn(4)	117.5	88.7* 111.2**	65.3* 102.5**	113.4* 113.5**	93.5	90.1* 90.1**	72.4* 54.3**	90.1* 90.3**	135.6	134.2* 135.6**
O(9)-Zn(5) - O(10)	92.1	91.2* 87.4**	81.9* 82.3**	92.8* 90.5**	130.4	135.5* 135.4**	115.7* 114.6**	135.6* 123.5**	167.1	165.3* 165.9**
O(11)-Zn(6) -O(12)	99.0	80.9* 132.9**	143.4* 161.9**	94.7* 103.6**	130.5	125.8* 126.4**	131.7* 134.9**	129.7* 137.1**	167.1	167.9* 168.2**
Angles de dièdre (°)										
Zn(3)-O(7)-O(8)-Zn(4)	-	-	-	-	0.0	-180* 180**	0.0* -0.2**	-179.9* 179.9**	-	-
O(11)-Zn(1)-Zn(2)-O(10)	-	-	-	-	0.0	0.0* 0.0**	-0.0* 0.31**	0.0* 0.0**	-	-
O(12)-Zn(6)-O(11)-Zn(5)	-	-	-	-	-180	-175.6* 175.7**	152.9* 141.6**	161.9* -158.7**	-	-

(*) Substitution avec le Sélénium. (**) Substitution avec le Tellure

III.2.3. Forme C

- Longueur de liaison

L'analyse des résultats obtenus pour les structures pures montre que les longueurs de liaison de la forme C sont les plus courtes par rapport à celles des autres formes. Un rétrécissement des longueurs de liaison à l'exception Zn (1)- Zn (2) a été enregistré lors du passage de l'état fondamental à l'état excité. En effectuant les substitutions, une grande élongation de la longueur de liaison Zn (1) -Zn (2) a été notée. De plus, Nous avons remarqué que les longueurs de liaisons des structures substituées sont supérieures à celles de la structure pure. Ceci est distingué pour l'état fondamental et l'état excité, bien que l'état excité donne des longueurs de liaison plus grandes.

- Angles de valence

En ce qui concerne les angles de valence, nous avons remarqué que l'état fondamental présente généralement des angles de valence plus grands que ceux de l'état excité.

Des exceptions ont été enregistrées au niveau des angles suivants O (7) -Zn (1) - Zn (2) et O (9) -Zn (5) -O (10).

La substitution influe sur l'ouverture des angles O (7) -Zn (1) -Zn (2), O (7) -Zn (3) -O (9) et O(11) -Zn (6) -O (12), tandis que les autres angles ont montré un léger rétrécissement. Ces constatations sont fiables pour l'état fondamental et l'état excité.

Pour tous les cas (forme A, forme B, et la forme C), les longueurs de liaison Zn-Se et Zn-Te sont plus grandes que Zn-O, ce qui correspond bien aux données de référence liées à longueurs de liaison et avec les résultats rapportés dans les études précédentes [37-41].

La forme A a montré un meilleur accord avec les données expérimentales par rapport aux deux autres formes.

III. 3.Spectre d'absorption et spectre d'émission

Les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur, les transitions et les énergies d'excitation correspondant aux spectres d'absorption et d'émission pour les trois formes de clusters sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Longueur d'onde (nm), Energie d'excitation (E, eV), Force d'oscillateur (f) et Contributions des transitions (Forme A, Forme B, et Forme C).

X	Position	Absorption				Emission				
		λ_{max}	E	f	Transition	λ_{max}	E	f	Transition	
Forme A	Se	O(8)	412.36	3	0.04	H-2->L (0.67)	437.22	2.83	0.02	H -2 > L (0.70)
		O(10)	417.75	2.97	0.05	H-1->L (0.59)	547.46	2.26	0.13	H-6 -> L (0.57)
		O(12)	511.17	2.43	0.003	H->L (0.67)	522.84	2.37	0.01	H-3 -> L (0.53) H-4 -> L (0.40)
	Te	O(8)	394.50	3.14	0.008	H->L (0.31)	522.69	2.37	0.05	H-2 -> L (0.51) H-4 -> L (0.40)
		O(10)	417.21	2.97	0.054	H-1->L (0.63)	564.78	2.19	0.007	H-2 -> L (0.7)
		O(12)	554.26	2.24	0.003	H->L (0.68)	573.8	2.16	0.11	H-1->L+1 (0.69)
Forme B	Se	O(7)	553.39	2.24	0.0121	H->L (0.69)	591.63	2.09	0.01	H-4 -> L (0.7)
		O(10)	587.59	2.11	0.0212	H-2>L (0.70)	805.58	1.54	0.004	H-1 -> L+1 (0.53) H-2 -> L+1 (0.45)
	Te	O(12)	554.81	2.23	0.0394	H-2>L (0.67)	650.67	1.91	0.041	H-2-> L (0.63)
		O(7)	539.91	2.29	0.0096	H->L (0.69)	794.4	1.57	0.003	H-1 -> L +1(0.64)
		O(10)	580.21	2.14	0.0211	H-1->L (0.70)	797.28	1.56	0.02	H-6-> L (0.44) H-2 -> L +1(0.35)
		O(12)	558.76	2.22	0.0413	H-1->L (0.68)	667.87	2.31	0.02	H-2-> L (0.45) H -> L (0.13)
Forme C	Se	O(7)	397.08	3.12	0.006	H->L (0.65)	477.17	2.59	0.009	H -> L (0.69)
	Te	O(7)	422.28	2.94	0.007	H->L (0.67)	532.73	2.33	0.02	H-1 -> L (0.70)
<i>max forme pure A (abs)=412.9 nm</i>						<i>max forme pure A (emiss)=581.3 nm</i>				
<i>max forme pure B (abs)=511.3 nm</i>						<i>max forme pure B (emiss)=579.7 nm</i>				
<i>max forme pure C (abs)=371.62 nm</i>						<i>max forme pure C (emiss)=427.6 nm</i>				

III.3.1. Spectre d'absorption

Forme A

L'analyse des longueurs d'onde de la forme A indique une légère augmentation pour le cluster substitués par le sélénium en position O (8) par rapport à la forme pure. La valeur de λ est 412,36 nm dans la région violette du spectre électromagnétique et correspond à la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO. La substitution par le tellure en même position, conduit à une petite longueur d'onde de 394,50 nm dans la région violette du spectre. Elle est attribuée à la transition HOMO \rightarrow LUMO.

Les structures avec la substitution de O (10) ont des longueurs d'onde dans le violet dont les valeurs sont 417,75 nm et 417,21 nm pour les substituants sélénium et tellure respectivement. La transition correspondante est HOMO-1 \rightarrow LUMO.

Les structures substituées par le sélénium et le tellure en position O (12) présentent des longueurs d'onde supérieures à celles de la forme pure. Le premier cluster (sélénium) donne une longueur d'onde de 511.17 nm tandis que le deuxième cluster (tellure) représente une longueur onde de 554,26 nm.

Ces valeurs sont dans la région verte et sont attribués à la transition HOMO \rightarrow LUMO.

Les structures de substitution au niveau de O (8) et O (10) donnent des gaps énergétiques supérieurs à ceux de la structure substituée en O (12).

La force d'oscillateur diminue lors du déplacement suivant cet ordre

Cluster substitué en O (10) > Cluster substitué en O (8) > Cluster substitué en O (12) pour les deux substituants sélénium et tellure.

En comparant notre étude avec les travaux précédents; nous trouvons qu'une série de nanoclusters $(ZnO)_6$ à été déjà étudiée en introduisant le soufre comme dopant[22,23].

Nos résultats pour l'absorption montrent que les structures substituées par le sélénium et le tellure absorbent généralement dans le visible plus que celles substituées par le soufre. Concernant la forme A en substituant par exemple O (8) et O(12) par le sélénium les longueurs d'ondes sont respectivement 412.3nm et 511.17 nm bien que les même position substituées par le soufre donne des longueurs d'ondes égales à 411.7 nm et 414.2nm.

Les spectres d'absorption pour la forme A substituée par le sélénium et le tellure à différentes positions sont présentés sur la figure .3.

Forme B

Pour la forme B, nos résultats indiquent que toutes les structures avec substitution par le sélénium et le tellure ont des longueurs d'onde d'absorption supérieures à celle de la forme pure.

Comme la structure pure, les clusters substitués en O (7) et O (12) par du sélénium et le tellure absorbent dans le vert du spectre électromagnétique (voir le tableau 4).

Concernant le cluster avec une substitution de O (10) par le sélénium et le tellure, les longueurs d'onde d'absorption sont dans l'orange. Les transitions correspondantes sont respectivement : HOMO-2→LUMO et HOMO-1→LUMO.

La plus grande valeur de la force d'oscillateur est attribuée au cluster substitué par le sélénium et le tellure en position O (12). De même pour la forme B les résultats obtenus sont comparés aux résultats de l'étude de la même forme substituée par le soufre [22,23]. En employant le sélénium et le tellure comme substituants, les longueurs d'onde sont supérieures à celles obtenues avec le soufre. Par exemple, la substitution par le sélénium et le tellure, en position O (10) conduit aux longueurs d'onde 587.59 nm et 580.21 nm respectivement, tandis que la substitution par le soufre en même position donne une longueur d'onde de 498.4 nm.

Les spectres d'absorption des clusters de la forme B substitués par le sélénium et le tellure sont présentés sur la figure .4.

Forme C

Pour la forme C, les structures substituées par le sélénium et le tellure présentent des longueurs d'onde d'absorption plus grandes par rapport à celle de la forme pure.

Les clusters substitués absorbent dans la région violette, avec la transition HOMO→LUMO. Nous constatons aussi que les longueurs d'onde d'absorption (397.08nm et 422.28 nm) des structures substituées par le sélénium et le tellure sont supérieures à celle de la structure substituée par le soufre (341 nm).

Les spectres d'absorption des clusters substitués par le sélénium et le tellure de la forme C sont présentés sur la figure .5.

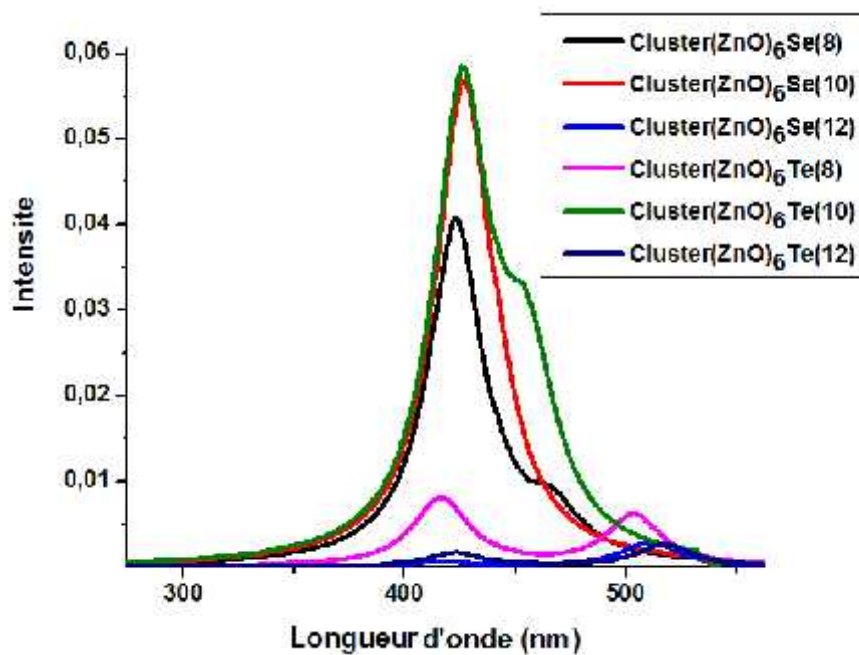


Figure. 3 : Spectres d'absorption des clusters substitués de la forme A

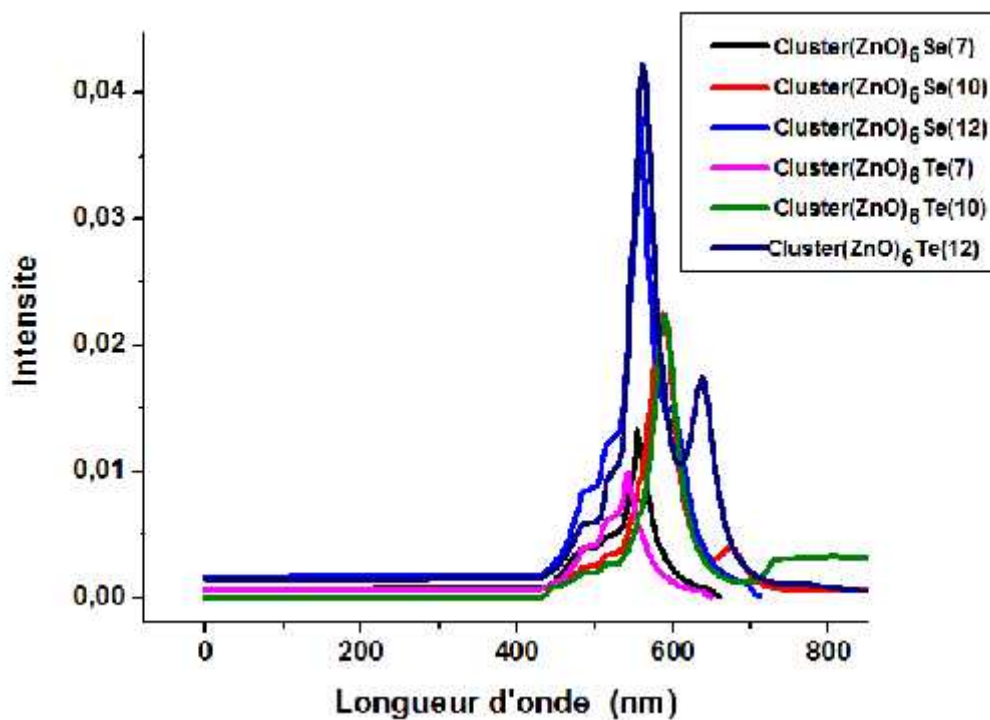


Figure .4 : Spectres d'absorption des clusters substitués de la forme B

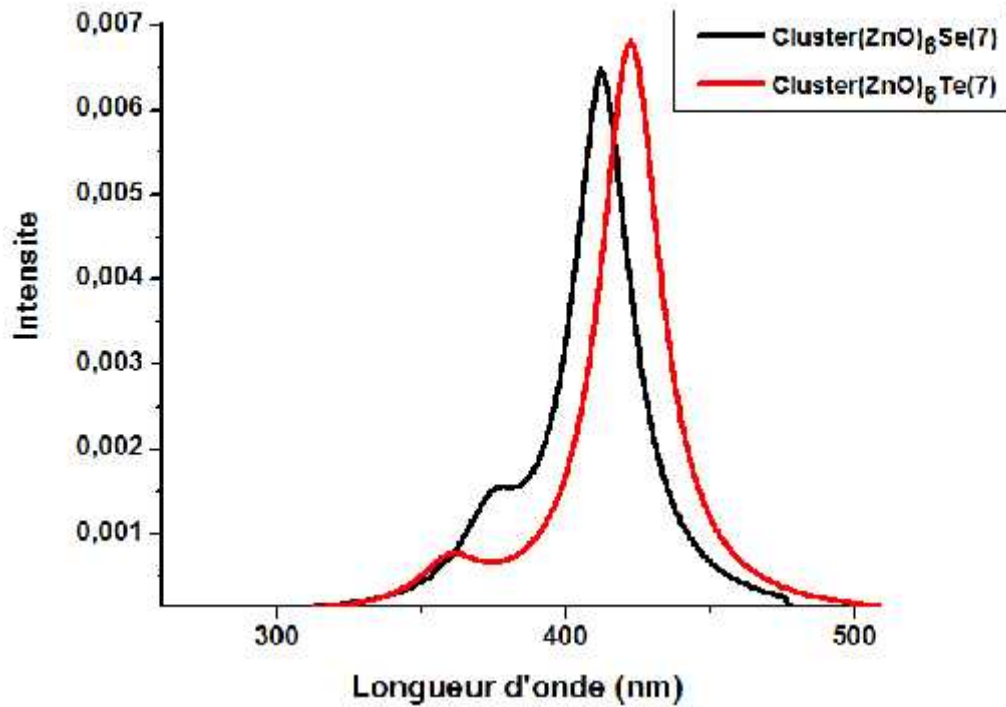


Figure .5 : Spectres d'absorption des clusters substitués de la forme C

III.3.2. Spectre d'émission

Forme A

Les longueurs d'onde d'émission de toutes les structures substituées par le sélénium et le tellure sont inférieures à celle de la forme pure. L'émission des clusters substitués par le sélénium en positions O (12) et O (10) est localisée dans la région verte du spectre. Les longueurs d'onde correspondantes sont respectivement 522,84 nm et 547.46 nm. Deux transitions : HOMO-3 \rightarrow LUMO et HOMO-4 \rightarrow LUMO sont attribuées à la longueur d'onde 522, 84 nm.

La longueur d'onde 547.46 nm correspond à une transition profonde HOMO-6 \rightarrow LUMO avec une contribution de 0.57. La structure avec la substitution de O (8) présente une petite longueur d'onde d'émission (437,22 nm) comparant aux autres structures. Cette émission est située dans le bleu avec la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO.

Dans le cas du tellure, la structure substituée en O (8), émet dans la zone verte du spectre (522,69 nm), ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [42,43]. Les transitions correspondantes sont : HOMO-2 \rightarrow LUMO et HOMO-4 \rightarrow LUMO. Pour la structure où le tellure remplace O (10), la longueur d'onde d'émission est dans le jaune (564,78 nm). La transition correspondante est

HOMO-2 \rightarrow LUMO. La plus grande longueur d'onde d'émission est donnée par la structure substituée en O (12). Elle est de 573,8 nm dans la région jaune avec la transition HOMO-1 \rightarrow LUMO. En outre, les structures avec substitution par le sélénium en O (10) et le tellure en O (12) ont les plus grandes valeurs de forces de l'oscillateur.

Les spectres d'émission de la forme A substituée par le sélénium et le tellure sont présentés sur la figure .6. En analysant les courbes d'émission des clusters substitués représentés sur cette figure, nous confirmons l'existence des longueurs d'onde dans l'infrarouge du spectre électromagnétique. Cette constatation est importante car nos clusters peuvent être utilisés dans le domaine médical, la recherche biologique, le radar, la science de l'espace, etc.... [44].

Forme B

Pour les spectres d'émission de la forme B, la substitution de O (7) par le sélénium donne un cluster qui émet dans la région orange du spectre visible avec la transition HOMO-4 \rightarrow LUMO. L'émission du cluster substitué en O (10) est dans le rouge. Les transitions correspondantes sont : HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 et HOMO-2 \rightarrow LUMO+1. Le cluster substitué en O (12) émet également dans le rouge avec une longueur d'onde de 650.67 nm. La transition majoritaire de ce cluster est HOMO-2 \rightarrow LUMO.

En ce qui concerne la forme pure, elle émet dans la région jaune du spectre électromagnétique. D'autre part, en utilisant le tellure comme substituant, la structure avec la substitution de O (7) donne une bande d'émission dans le rouge. La longueur d'onde correspondante est 794,4 nm avec une transition HOMO-1 \rightarrow LUMO+1. De même pour le cluster avec une substitution de O (10) qui émet pareillement dans le rouge. Ce cluster présente la plus grande longueur d'onde par rapport aux autres structures. Les transitions sont une profonde HOMO-6 \rightarrow LUMO (contribution de 0,45) et l'autre HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (contribution de 0,35).

La longueur d'onde de la structure substituée en O (12) localise dans la région rouge avec les transitions : HOMO-2 \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO. Les plus grandes valeurs de la force d'oscillateur sont attribuées à la structure où le sélénium remplace O (12) et la structure où le tellure substitue O (10).

Les spectres d'émission des clusters substitués de la forme B sont présentés sur la figure .7. Ces courbes indiquent que ces structures peuvent également émettre dans l'infrarouge, ce qui les rend utiles dans plusieurs domaines de recherche telle que les détections, les identifications chimiques et biologiques [45].

Comparant à l'étude où le soufre était le substituant, nous remarquons que les spectres d'émission des clusters dopés par le sélénium et le tellure s'étendent du visible vers le proche infrarouge plus que les clusters substitués par le soufre.

Forme C

L'émission des clusters substitués par le sélénium et le tellure est localisée dans la région bleue et la région verte du spectre électromagnétique respectivement. Les transitions d'émission correspondante sont HOMO→LUMO et HOMO-1→LUMO. Il est à noter que la forme pure émet dans de la région violette (tableau4). Les structures substituées en utilisant le sélénium et le tellure donnent des longueurs d'onde (477.17 nm et 532.73 nm) supérieures à celle de la structure substituée par le soufre (364.90 nm).

Les spectres d'émission des clusters substitués de la forme C sont représentés sur la figure. 8. Il est clair que la forme C ne présente pas de grandes longueurs d'onde comme les deux autres formes.

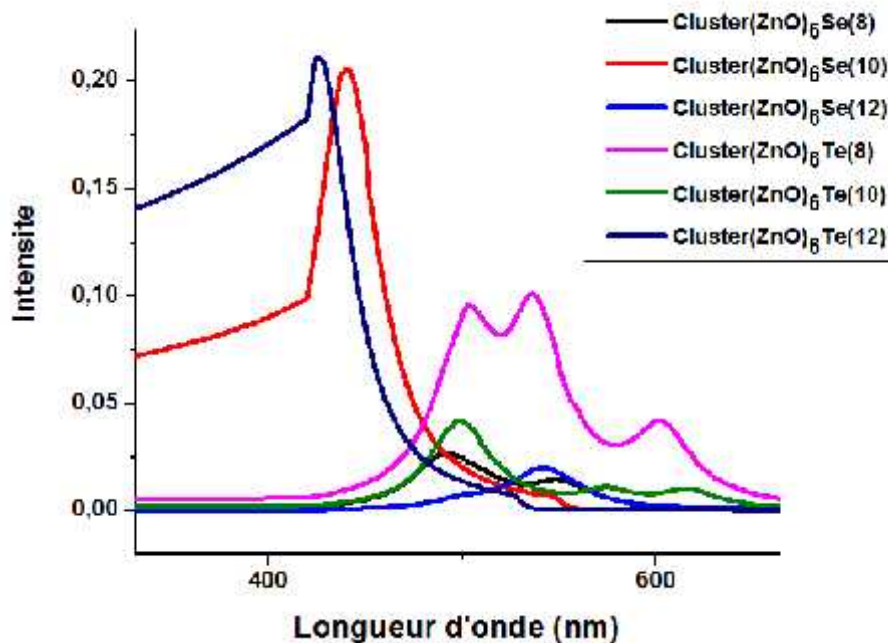


Figure .6 : Spectres d'émission des clusters substitués de la forme A

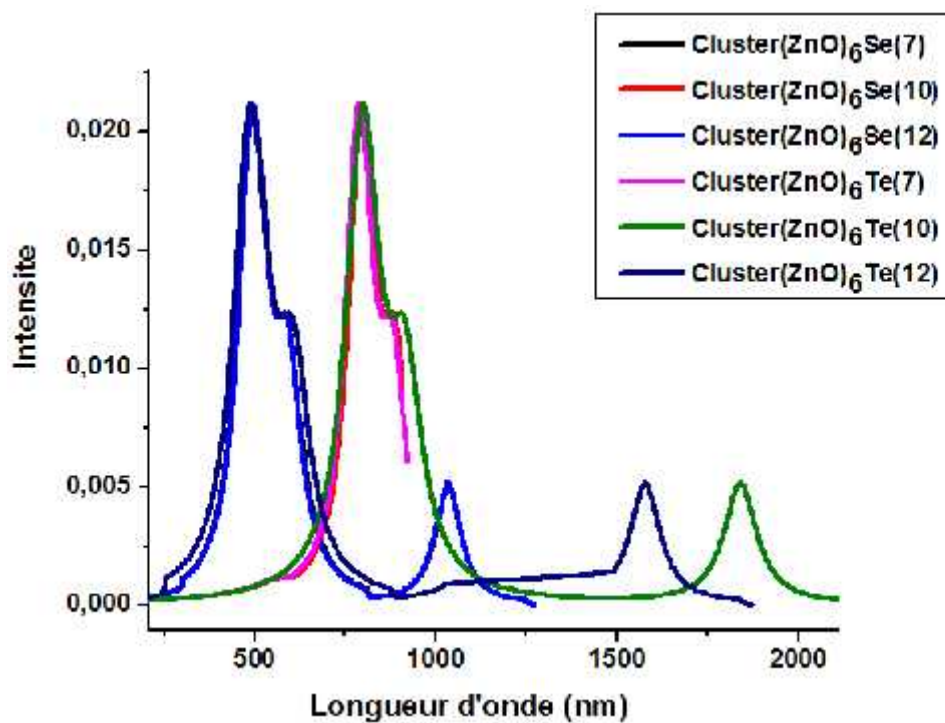


Figure .7 : Spectres d'émission des clusters substitués de la forme B

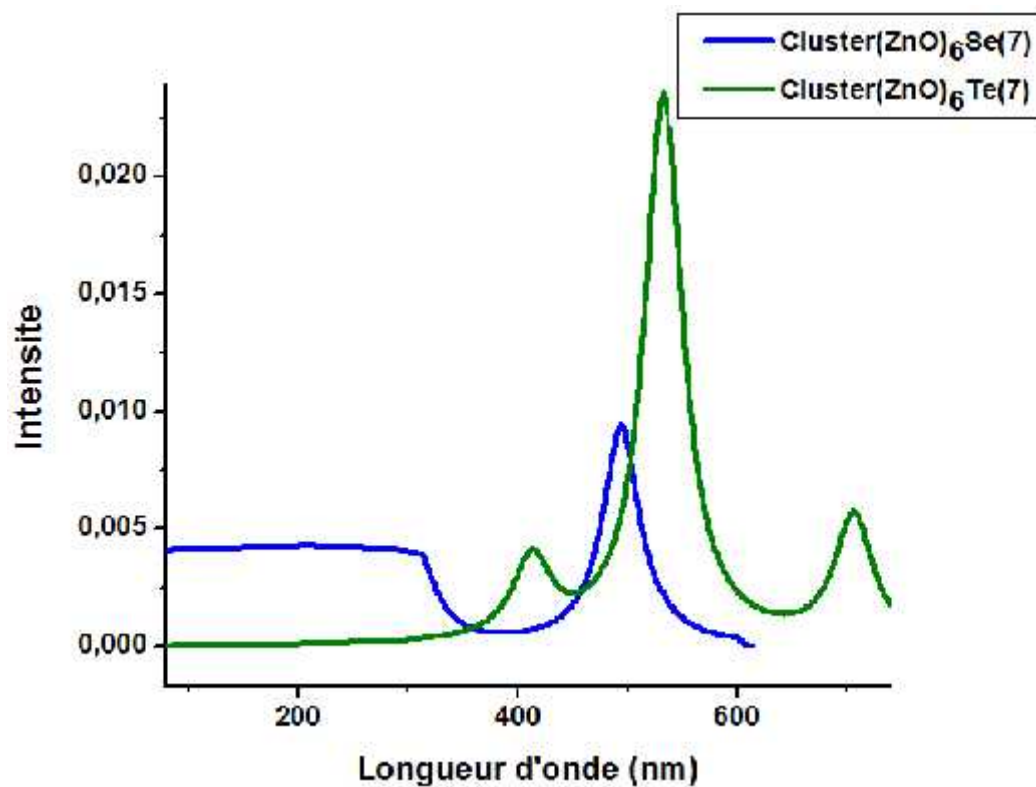


Figure .8 : Spectres d'émission des clusters substitués de la forme C

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué les propriétés structurales et énergétiques d'une série de clusters $(\text{ZnO})_6$ de différentes géométries (Forme A, Forme B et Forme C) pour leur état fondamental, ainsi que leurs premiers états excités. Nous avons utilisé la technique du dopage, en remplaçant un atome d'oxygène par un atome de sélénium puis un atome de tellure, en tenant compte de la contrainte de symétrie.

Les nouveaux clusters obtenus ont des applications prometteuses dans les technologies énergétiques et environnementales.

Le calcul des énergies totales indique que la forme A à l'état pur est la plus stable par rapport aux deux autres formes.

Les clusters substitués sont plus excitables et interagissent convenablement avec la lumière.

Les clusters substitués de la forme A et de la forme B ont des longueurs de liaison plus grandes que celles de la forme C.

Les longueurs de liaison calculées sont en accord avec les données expérimentales et les résultats des études précédentes. La forme A présente le meilleur accord par rapport aux deux autres formes.

L'analyse des angles dièdres montre que la substitution n'influe pas sur la planéité des structures A et C. Dans le cas de la structure B, la substitution a un grand effet sur la planéité.

Les spectres d'absorption des clusters des formes A, B et C sont situés dans la région visible du spectre électromagnétique. Ce sont des matériaux efficaces dans le développement des dispositifs de l'énergie solaire.

Les longueurs d'onde d'absorption des clusters substitués des formes A et C sont plus courtes que celles de la forme B.

Les clusters de la forme B substitués en O (7) et en O (12) ont une faible capacité de rétention des photons, car ils ont besoin de moins d'énergie d'excitation. Les transitions correspondantes sont $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO}$ et $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$.

Nous constatons que l'effet de substitution est plus remarquable pour la forme B notamment pour les énergies d'excitation et les longueurs d'onde d'émission. Les clusters substitués présentent des longueurs d'onde d'émission localisées dans la

région visible du spectre. Une bonne concordance est enregistrée entre les calculs théoriques des spectres et les données expérimentales. Des transitions profondes telles que HOMO-6→LUMO et HOMO-4 → LUMO sont accordées aux longueurs d'onde d'émission des clusters substitués des formes A et B.

Ces clusters donnent pareillement des bandes d'émission dans la région infrarouge térahertz du spectre électromagnétique. Cette région spectrale est en mesure de pénétrer sans dommage dans les matières organiques et inorganiques. Ceci entraîne que les clusters étudiés sont de bons candidats pour des applications potentielles en biologie et en médecine.

Bibliographie

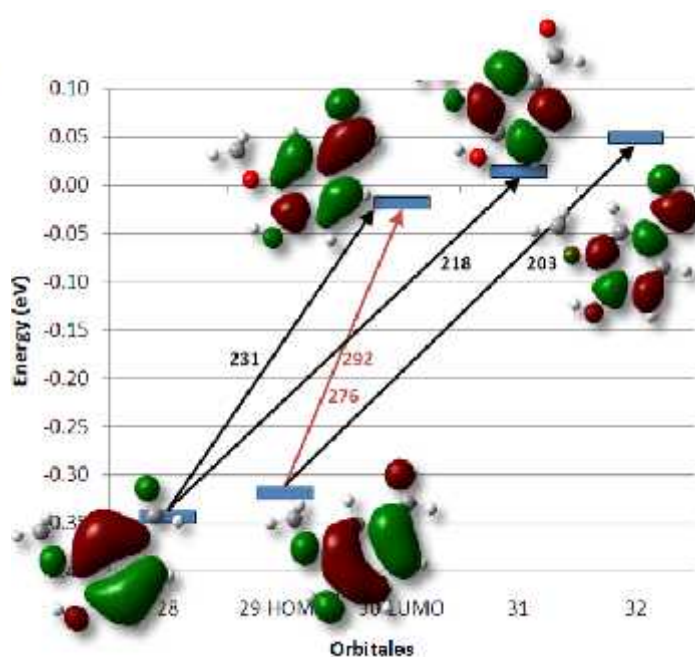
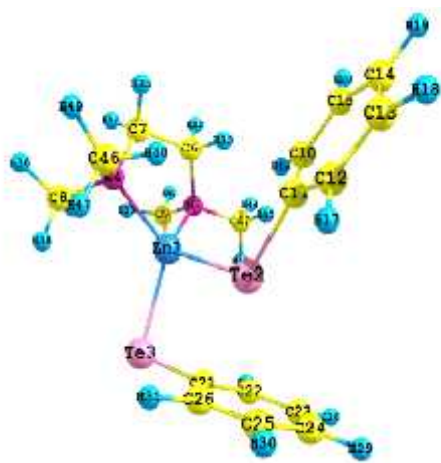
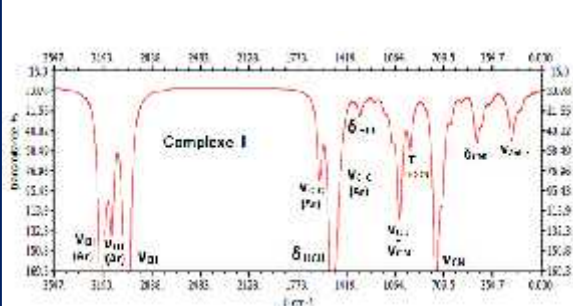
- [1] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, Szczepanska, P. Dluzewski, *Applied. Physical. Letters.*, **78**, 3886. (2001).
- [2] Q. Zhang, C. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Advanced Materials*, **21**, 4087. (2009).
- [3] S. Dilger, C. Lizandara-Pueyo, M. Krumm, S. Polarz, *Advanced Materials*, **24**, 543. (2012).
- [4] T.S. Srivinas RK, Nagarjuna G. Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *IRSN Nanotechnol*, 1–6. (2012).
- [5] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*, **50**, 293–340. (2005)
- [6] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal. Applied. Physics.*, **98**, 041301. (2005).
- [7] J. R. La Roche, Y. W. Heo, B. S. Kang, L. C. Tien, Y. Kwon, D. P. Norton, B. P. Gila, F. Ren, S.J. Pearton, *Journal. Electron. Materials*, **34**, 404-408. (2005).
- [8] K. Takayuki, K. Yoshitaka, Y. Takahiro, T. Kohshin. *Applied. Materials. Interfaces*, **1**, 2107-10. (2009).
- [9] C. SH., Ankonina G, Youn DY, Oh SG, Hong JM, Rothschild A, and al. *American Chemistry Society Nano*, **3**, 2623–31. (2009).
- [10] A. Jain, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Computational Materials Science*, **36**,258. (2006).
- [11] K. Song, D. Zhang, C. Liu ,*Computational and Theoretical Chemistry*, **978**, 98-103.(2011).
- [12] N. Karak, P. Kanti Samantab, T. Kumar Kundu ,*Optik* , **124**, 6227-6230.(2013).
- [13] F. Jamali-Sheini , R. Yousefi, D. S. Joag, M. A. More *Vacuum*, **101**,233-237. (2014).

- [14] Y. Meng, YuLin, Y. Lin, J. Yang Journal. Solid State Chemistry., **210**, 160-165.(2014)
- [15] Q-Bo Wang, C. Zhou, L. Chen, Xi-C. Wang, Kai-Hua He ,Optics Communications , **312**, 185-191.(2014)
- [16] N. Ekthammathat , S. Thongtem, T. Thongtema, A. Phuruangrat Powder Technology , **254**, 199–205.(2014).
- [17] J. H. Pan, H. L. Chiu, B. C. Wang, Journal. Molecular. Structure. , **725**, 89. (2005).
- [18] G. Shen, J. H. Cho, J. K. Yoo, G. C. Yi, C. J. Lee, Journal. Physical. Chemistry. B , **109**, 5491. (2005).
- [19] Y. H. Hwan-Park, H. H. Rho, N. G. Park, Y. S. Kim, Current Applied. Physics. **6**, 691. (2006).
- [20] D. Glossman-Mitnik, D. Barraza-Jiménez, A. Flores-Hidalgo, L. M. Rodriguez-Valdez, Journal. Molecular. Structure. **863**, 99. (2008).
- [21] D. Barraza-Jimenez, A. Flores-Hidalgo, D. Glossman-Mitnik, Journal. Molecular. Structure, **894**, 64. (2008).
- [22] M-A. Flores Hidalgo, D-B. Jiménez, D Glossman-Mitnik Journal of Molecular Structure, **957**, 100-107 .(2010)
- [23] M-A. Flores Hidalgo, D-B. Jiménez, D Glossman-Mitnik ,Journal of Computational and Theoretical Chemistry **965** ,154–162.(2011)
- [24] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekhus, H. Fjellvag, U. Grossner, B. G. Svensson, Journal. Crystal. Growth, **287**, 162. (2006).
- [25] M. Afzaal, P. O'Brien, Journal. Material. Chemistry. **16**, 1597. (2006).
- [26] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, Journal. American. Chemistry. Society., **130**, 4007. (2008).
- [27] L. Wonjoo, L. Jungwoo, L. Sangjin, Y. Whikun, H. Sung-Hwan, C. Byung Won, Applied. Physical. Letters. , **92**, 153510. (2009).
- [28] Q. Guo, Y. Kume, Y. Fukuhara, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, M. Hiratsuka, M. Tani, M. Hangyo, Solid State Communications., **141**, 188.(2007).
- [29] N. Yu, Q. J. Wang, M. A. Kats, J. A. Fan, S. P. Khanna, L. Li, A. G. Davies, E. H. Linfield, F. Capasso, Nature. Material. **9**, 730. (2010).

- [30] K. Dileep , R.Sahu, K.K.Nagaraja, R.Datta Journal of Crystal Growth **402** ,124–129.(2014).
- [31] **N.H. Bensiradj**, A .Saal, A .Dekhira, O .Ouamerali .International. Journal. Quantum Chemistry, **25287**, pp 1-11. (2016).
- [32] A. D. Becke, Journal. Chemical. Physics. **104**, 5648. (1993).
- [33] P. J. Hay, W. R. Wadt Journal. Chemical. Physics, **82**, 270. (1985).
- [34] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, Journal. Chemical. Physics. **96**, 135. (1992).
- [35] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, Journal. Chemical. Physics, **108**, 4439. (1998).
- [36] M. J. Frisch, and all, GAUSSIAN03, Revision B.01.,Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [37] R. C. Sharma, Y. A. Chang, Journal. Crystal. Growth, **88**. (1988).
- [38] H. Sowa, H. Ahsbahs, Journal. Applied. Crystallography., **39**, 169. (2006).
- [39] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang, Journal. Physical. Chemistry. C, **111**,4956. (2007).
- [40] J. Schrier, D. O. Demchenko, L. W. Wang, Nano Letters., **7**, 2377. (2007).
- [41] H. Ko, S. Park, S. An, C. Lee, Journal. Alloys Compounds. **580**, 316. (2013).
- [42] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang, Journal. Physical. Chemistry. C, **111**, 4956. (2007).
- [43] J. Schrier, D. O. Demchenko, L. W. Wang, Nano Letters., **7**, 2377. (2007).
- [44] X. C. Zhang, J. Xu, Introduction to THz Wave Photonics, Springer, New York, (2009).
- [45] G. Markelz, A. Roitberg, E. J. Heilweil, Chemical. Physics. Letters. **320**, 42. (2000).

Chapitre V

Etude théorique des complexes [M (Te Ph)₂] [TMEDA]



«La science n'a pas de patrie, parce que le savoir est le patrimoine de l'humanité
,le flambeau qui éclaire le monde»

Louis Pasteur (1822-1895)

I. Introduction

Le N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) est un ligand chélate de grande importance en chimie, en particulier dans les réactions de polymérisation. Il est utilisé dans la synthèse des micelles polymères greffée avec l'ADN [1].

Il est également employé comme ligand -bloquant pour la réduction des degrés de liberté et la modification la réactivité dans la formation des réseaux moléculaires ordonnés. Ceci permet la prédiction potentielle des arrangements des complexes [2].

Ces dernières années, les chimistes ont utilisé le TMEDA en tant que ligand stabilisant d'un certain nombre de métaux pour des transformations organiques pertinentes en industrie [3-5].

La chimie de coordination a fourni des avancées importantes dans le développement de stratégies pour la synthèse des complexes. Il est évident que des polymères de coordination de topologie de réseau spécifique sont préparés par sélection appropriée des métaux et des ligands multifonctionnels [6].

Notre travail repose sur l'étude théorique d'une série de complexes contenant le TMEDA et le tellure de phényle (Te ph) comme ligands. Ces complexes ont comme formule $[M(\text{Te Ph})_2][\text{TMEDA}]$, $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ et Hg . Ces composés sont généralement utilisés dans la synthèse des nano-clusters binaires et ternaires [7,8] tels que ZnTe , CdTe , etc.

Le Zinc est un métal de transition essentiel pour le fonctionnement des systèmes biologiques et présente une meilleure activité par rapport à de nombreuses enzymes et protéines [10-12].

La présence de ce dernier dans le complexe $[\text{Zn}(\text{Te Ph})_2][\text{TMEDA}]$ présente un grand intérêt dans les deux domaines biologique et médical [9].

Ce complexe a fait l'objet de plusieurs études notamment en cristallographie [9, 13,14].

La réaction du diméthyle de zinc avec 2 équivalents de PhTeSiMe_3 donne le produit jaune pâle $\text{Zn}(\text{Te Ph})_2$, qui réagit avec le TMEDA pour donner $[\text{Zn}(\text{Te Ph})_2][\text{TMEDA}]$. Des études cristallographiques (rayons X) montrent que ce composé est monomère et le zinc adopte une géométrie tétraédrique déformée avec un grand angle Te-Zn-Te de $118,29(6)^\circ$ et un petit angle N-Zn-N de $84,1(4)^\circ$ [15].

En ce qui concerne les complexes contenant du cadmium $[\text{Cd}(\text{Te Ph})_2][\text{TMEDA}]$ et du mercure $[\text{Hg}(\text{Te Ph})_2][\text{TMEDA}]$, ils n'ont pas fait l'objet d'études antérieures.

Cependant le cadmium et le mercure liés au tellure (Te), Tellure de phényle (Te ph) ou le ditellure d'azote (Te₂N) ont été déjà étudiés [16-20]. Ils ont des applications dans les dispositifs de télécommunication [21], les technologies de photoluminescence infrarouge [22] et dans l'imagerie des cellules vivantes [23].

Le cadmium métallique a un impact nocif sur l'environnement [24] comme il possède une activité toxique et cardiogénique. Ces composés sont principalement associés à des cancers, en particulier celui du poumon, avec des preuves éventuelles de cancers du sein, du pancréas, du rein et de la prostate [25].

Le mercure est pareillement extrêmement toxique pour l'environnement et la santé humaine [26,27].

Dans nos complexes, la présence du ligand organique (TMEDA) et du chalcogène (Te) diminue la fluctuation de ces métaux.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés structurales et énergétiques des complexes précédents [28]. Pour l'évaluation de leur activité biologique nous calculons les descripteurs de la réactivité. Les spectres UV-visibles et les spectres infrarouge sont représentés pour ces complexes. De ces spectres plusieurs grandeurs sont tirées telles que les fréquences de vibration, les longueurs d'onde, les énergies de transition et les forces d'oscillateur.

II. Méthodes de calcul utilisées

L'optimisation des géométries des complexes [M (Te Ph)₂] [TMEDA] M = Zn, Cd, Hg a été étudié en utilisant la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) avec les méthodes: M06 [29] et B3LYP [30]. L'analyse des fréquences de vibration des géométries optimisées au même niveau de théorie a prouvé que les structure sont des vrais locaux minimum et ne présentent pas des fréquences imaginaires. Les fréquences de vibration des complexes étudiés sont assignées à l'aide des valeurs du PED (distribution de l'énergie potentielle) qui sont calculées en utilisant le programme VEDA4 [31].

Les descripteurs de la réactivité: potentiel chimique (μ), dureté globale (χ), mollesse chimique (S) et électrophilicité (ω) sont calculés en appliquant ces formules:

$$\begin{aligned}\mu &= (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}) / 2 \\ \chi &= (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2 \\ S &= 1 / 2 \\ \omega &= \mu^2 / 2\end{aligned}$$

Pour l'état excité, les calculs sont effectués en utilisant la méthode de la théorie de fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) [32-34] avec la fonctionnelle hybride PBE0 [35] et la CAM B3LYP [36]. On a choisi la base pseudo potentielle LANL2DZ [37] pour tous les calculs exécutés.

Ces calculs sont réalisés à l'aide du programme GAUSSIAN 09 [38]. Les diagrammes des orbitales moléculaire sont construits en utilisant le programme GaussView [39]. Les spectres infrarouges sont présentés avec le programme GABEDIT [40].

Les complexes étudiés sont nommés : complexe 1, complexe 2 et complexe 3 respectivement.

III. Résultats et discussion

III.1. Optimisation des géométries

La figure.1 montre les géométries des ligands: N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) et tellure de phényle (Te Ph), tandis que la figure .2 représente les structures des complexes étudiés. Le métal adopte une géométrie tétraédrique déformée. Le tableau 1 contient les paramètres géométriques obtenus après l'optimisation des trois complexes.

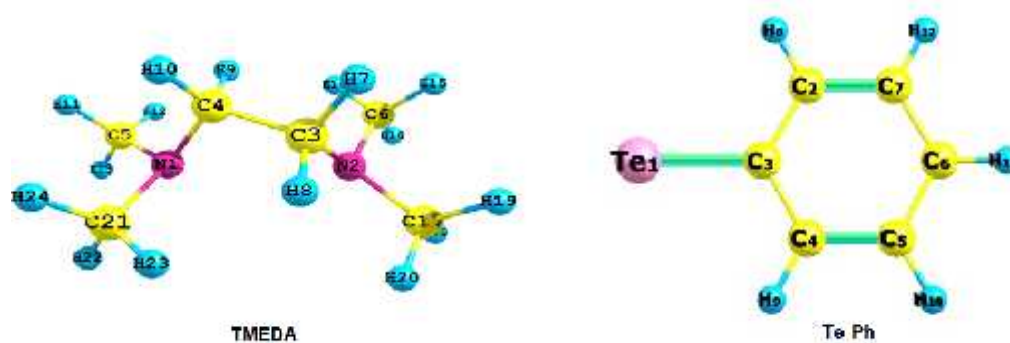


Figure .1 : Géométries des ligands

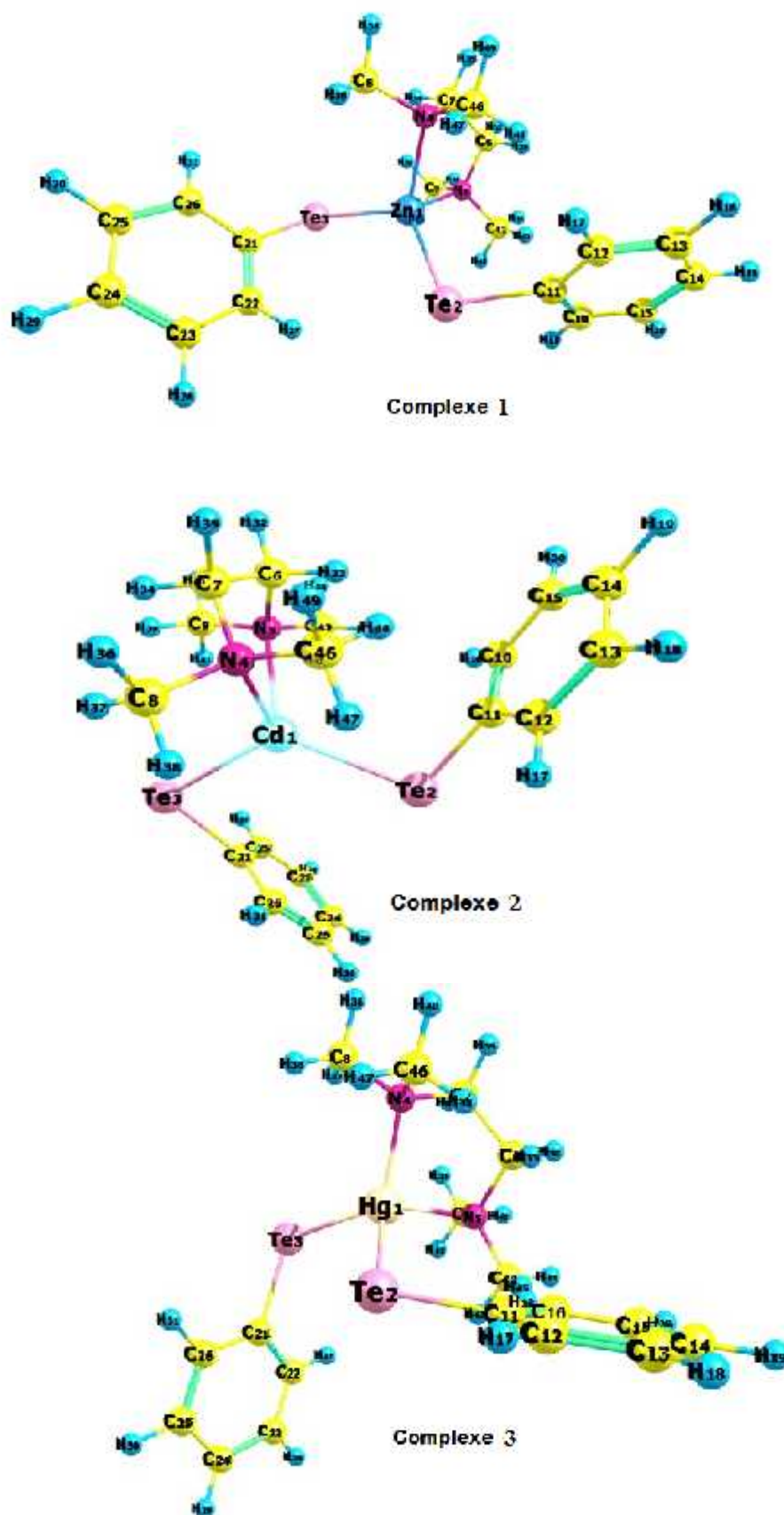


Figure .2 : Géométries des complexes étudiés

Tableau 1 :
Les paramètres structuraux des complexes étudiés

paramètres	Complexe 1		Complexe 2		Complexe 3	
	Longueur de liaison (Å)					
M1-Te2	2.616 ^a 2.677 ^b	(2.577)*	2.815 ^a 2.854 ^b	(2.792)*	2.859 ^a 2.892 ^b	(2.769)*
M1-Te3	2.625 ^a 2.697 ^b	(2.588)*	2.826 ^a 2.859 ^b	(2.816)*	2.864 ^a 2.893 ^b	(2.868)*
M1-N4	2.214 ^a 2.210 ^b	(2.126)*	2.434 ^a 2.493 ^b	(2.412)*	2.586 ^a 2.674 ^b	(2.7)*
M1-N5	2.217 ^a 2.226 ^b	(2.145)*	2.442 ^a 2.503 ^b	(2.414)*	2.599 ^a 2.681 ^b	(2.7)*
Angles de valence (°)						
Te2-M1-Te3	117.9 ^a 120.1 ^b	(118.3)*	122.2 ^a 129.4 ^b	(121.2)*	123.1 ^a 130.9 ^b	(116.9)*
N4-M1-N5	83.4 ^a 83.3 ^b	(84.1)*	76.2 ^a 76.3 ^b	(84.8)*	71.7 ^a 71.6 ^b	
Te2-M1-N4	115.8 ^a 113.0 ^b		113.8 ^a 117.12 ^b		114.1 ^a 115.5 ^b	
Te3-M1-N5	108.5 ^a 105.6 ^b		109.3 ^a 108.2 ^b		107.9 ^a 105.2 ^b	
Angles de dièdre (°)						
Te2-M1-Te3-N4	138.8 ^a 134.2 ^b		-147.0 ^a 138.3 ^b		-135.2 ^a 140.3 ^b	
Te3-M1-Te2-N5	127.6 ^a 131.6 ^b		-129.2 ^a 137.7 ^b		133.1 ^a 142.6 ^b	
Te3-M1-Te2-C11	-171.4 ^a 163.5 ^b		-163.4 ^a 157.6 ^b		-173.0 ^a 157.9 ^b	
Te2-M1-Te3-C21	5.65 ^a 43.4 ^b		-31.3 ^a 27.9 ^b		-10.5 ^a 26.8 ^b	
N5-M1-Te2-C11	61.1 ^a 31.9 ^b		67.4 ^a -64.8 ^b		53.8 ^a -62.7 ^b	

M=(Zn,Cd,Hg) a:M06, b:B3LYP

* Références [6, 16, 19, 41,42]

En analysant ce tableau, on note que les longueurs de liaison: M1-Te2, M1-Te3, M1-N4 et M1-N5 augmentent suivant cet ordre : complexe 1 -complexe 2 -complexe 3. Les longueurs de liaison du complexe 2 sont les plus proches aux valeurs expérimentales par rapport aux autres complexes. Pour les angles de valence, le meilleur accord est donné par le complexe 1.

Concernant les angles de valence, l'augmentation des angles Te2-M1-Te3 augmente dans l'ordre: complexe1-complexe2-complexe3, d'autre part, l'angle N4-M1- N5 diminue selon le même ordre.

Pour les angles dièdres, les angles changent différemment en fonction des méthodes théoriques de calcul, par exemple au niveau de la méthode M06, l'angle Te2-M1-Te3-N4 augmente suivant cet ordre: complexe 2 -complexe 3 -complexe 1, bien que l'ordre pour le même angle avec la méthode B3LYP est: complexe 1 -complexe 2- complexe 3.

Nos résultats théoriques sont comparés avec les données expérimentales acquises par la cristallographie aux rayons X et les études précédentes [6, 16, 19, 41,42]. Les paramètres géométriques calculés sont généralement en bon accord avec l'expérience. Le meilleur accord est obtenu au niveau de la méthode M06.

III.2. Energie de complexation des complexes étudiés

L'énergie de complexation ou l'énergie de liaison est estimée par la différence d'énergie entre le complexe et les monomères isolés (métaux: Zn, Cd, Hg et ligands: TMEDA, Te Ph). Le calcul de l'énergie de liaison s'effectue comme suit:

$$E = E_B = E_{\text{complexe}} - (E_{\text{métal}} + E_{\text{ligand 1}} + 2E_{\text{ligand 2}})$$

L'examen du tableau suivant, montre que le complexe 1 au niveau des deux méthodes théorique présente une faible énergie de liaison par rapport aux autres complexes. Ceci confirme qu'il est le plus stable. Nous notons que le complexe 2 est le moins stable.

Tableau 2:

Les énergies des ligands, métal, complexe (a.u), énergie de complexation (Kcal/mol)

Paramètres	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3
E(Ligand 1)	-347.4069 ^a	-347.4069 ^a	-347.4069 ^a
	-347.6709 ^b	-347.6709 ^b	-347.6709 ^b
E(Ligand 2)	-239.4979 ^a	-239.4979 ^a	-239.4979 ^a
	-239.7024 ^b	-239.7024 ^b	-239.7024 ^b
E (Métal)	-64.4938 ^a	-47.1523 ^a	-41.8006 ^a
	-64.6263 ^b	-47.1559 ^b	-41.7935 ^b
E (Complexe)	-891.9320 ^a	-874.5116 ^a	-869.1773 ^a
	-892.6995 ^b	-875.1625 ^b	-869.8232 ^b
E _B	-649.7794 ^a	-600.2694 ^a	-611.1879 ^a
	-625.9342 ^b	-584.1425 ^b	-598.6378 ^b

a: M06

b: B3LYP

III.3. Détermination de la réactivité chimique des complexes étudiés

Les ions métalliques jouent un rôle important dans un grand nombre de différents processus biologiques [43-45]. Les activités biologiques des complexes peuvent être fournies avec des méthodes expérimentales et des méthodes de calcul théorique. Il existe plusieurs études dans la détermination des activités biologiques théoriquement [46,47].

Les descripteurs de la réactivité sont utilisés pour déterminer l'activité des complexes étudiés. Ces paramètres sont le moment dipolaire, l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (E_{LUMO}), le gap énergétique (E_g), la dureté chimique (χ), la mollesse (S), le potentiel chimique (μ) et l'électrophilicité (ω). Les paramètres calculés sont présentés dans le tableau 3.

L'examen de ce tableau, permet de tirer les constatations suivantes :

-) Le moment dipolaire est un paramètre lié à la mobilité des électrons. La valeur élevée de ce paramètre signifie que les électrons sont plus actifs que les autres et l'activité biologique accroît avec l'augmentation du moment dipolaire [48,49]. Selon les valeurs des moments dipolaires (tableau 3), le classement de l'activité des complexes est: complexe3 <complexe2 <Complexe1.
-) E_{HOMO} est un paramètre chimique quantique, principalement lié à la capacité de la molécule de donner des électrons. Une valeur élevée de E_{HOMO} indique la tendance du transfert d'électrons à une molécule acceptrice appropriée qui est une orbitale moléculaire faible et vide. Si E_{HOMO} est cruciale pour l'activité biologique, le classement des activités des complexes mentionnés doit être: Complexe 1 <complexe 3 <complexe 2 (B3LYP).
Complexe1 <complexe2 <complexe3 (M06)
-) E_{LUMO} est un paramètre chimique corrélé principalement avec la capacité d'acceptation des électrons des molécules. La valeur élevée de E_{LUMO} spécifie la tendance d'accepter des électrons. Si E_{LUMO} est essentielle pour l'activité biologique, le classement des activités est: Complexe1 <complexe2 <complexe3.
-) L'autre paramètre important est le gap énergétique (E_g). La plus petite valeur de ce paramètre signifie que la molécule est plus active. Selon les

valeurs des gaps, le classement de l'activité biologique est: Complex3
<complexe2 <complexe1

Tableau 3:

Descripteurs de réactivité des complexes étudiés

Descripteur de réactivité	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3
Moment dipolaire (Debye)	9.60 ^a	9.41 ^a	8.73 ^a
	10.17 ^b	9.58 ^b	8.02 ^b
HOMO (eV)	-4.93 ^a	-4.89 ^a	-4.14 ^a
	-4.95 ^b	-3.56 ^b	-5.01 ^b
LUMO (eV)	-4.89 ^a	-4.65 ^a	-1.63 ^a
	-4.87 ^b	-2.99 ^b	-1.36 ^b
Eg (eV)	0.04 ^a	0.24 ^a	2.51 ^a
	0.08 ^b	0.57 ^b	3.64 ^b
(eV)	0.04 ^a	0.24 ^a	2.51 ^a
	0.08 ^b	0.57 ^b	3.64 ^b
S(1/eV)	12.5 ^a	2.08 ^a	0.2 ^a
	6.25 ^b	0.88 ^b	0.14 ^b
μ(eV)	-4.91 ^a	-4.77 ^a	-2.88 ^a
	-4.91 ^b	-3.28 ^b	-3.19 ^b
(eV)	301.38 ^a	47.39 ^a	1.65 ^a
	150.69 ^b	9.44 ^b	1.39 ^b

*a: M06**b: B3LYP*

La figure.3 montre les formes des orbitales frontières (HOMO et LUMO), leurs valeurs d'énergie et les gaps énergétiques.

Pour le complexe 1 au niveau de la méthode M06 la HOMO se trouve sur les deux atomes (Te). Cependant en utilisant B3LYP, la HOMO se localise sur un des atomes de tellure et s'étend vers le groupement phényle. La LUMO au niveau de M06 couvre complètement l'atome de zinc avec une contribution significative ; elle touche également les atomes de tellure et un des groupements phényle.

A l'aide de B3LYP, la LUMO est situé sur les groupements phényle, et nous notons un petit lobe sur le zinc. A propos du complexe 2, nous enregistrons avec la méthode M06 que la HOMO se trouve sur les atomes (Te) et la LUMO se localise sur le métal et le groupement phényle.

Avec la méthode B3LYP, la HOMO est sur un des atomes de tellure et s'étend vers le groupement phényle lié à cet atome. Concernant la LUMO, elle entoure le cadmium et le groupement phényle et nous notons un petit lobe sur l'atome d'azote du ligand TMEDA.

Pour le complexe 3, avec les modèles M06 et B3LYP, la HOMO est sur les deux atomes de tellure et la LUMO couvre le mercure et les groupements phényle.

) La dureté et la mollesse sont des paramètres importants pour discuter l'activité biologique des complexes métalliques. Les molécules dures ont une grande valeur d'énergie de gap (Eg) et l'inverse pour les molécules molles.

Les molécules biologiques sont connues sous le nom de molécules molles. L'activité biologique augmente avec l'accroissement des valeurs de mollesse et la diminution des valeurs de dureté.

Selon les valeurs de mollesse, le classement de l'activité biologique doit être le suivant: Complexe 3 < complexe 2 < complexe 1.

) Le potentiel chimique de tous les complexes est négatif ce qui indique que tous les processus d'inclusion sont spontanés. L'ordre du potentiel chimique est:

Complexe 1 < complexe 2 < complexe 3.

) L'électrophilicité indique la stabilité chimique des composés .relativement aux valeurs de ce paramètre ; le complexe 1 est le plus stable, le classement est donné comme suit : Complexe 3 < complexe 2 < complexe 1

Le calcul des différents descripteurs de réactivité confirme que le complexe 1 est le plus actif biologiquement. Ce dernier contient le zinc qui joue un rôle important dans le système cellulaire, comme les centres actifs dans les métallo enzymes et la catalyse biologique [50,51].

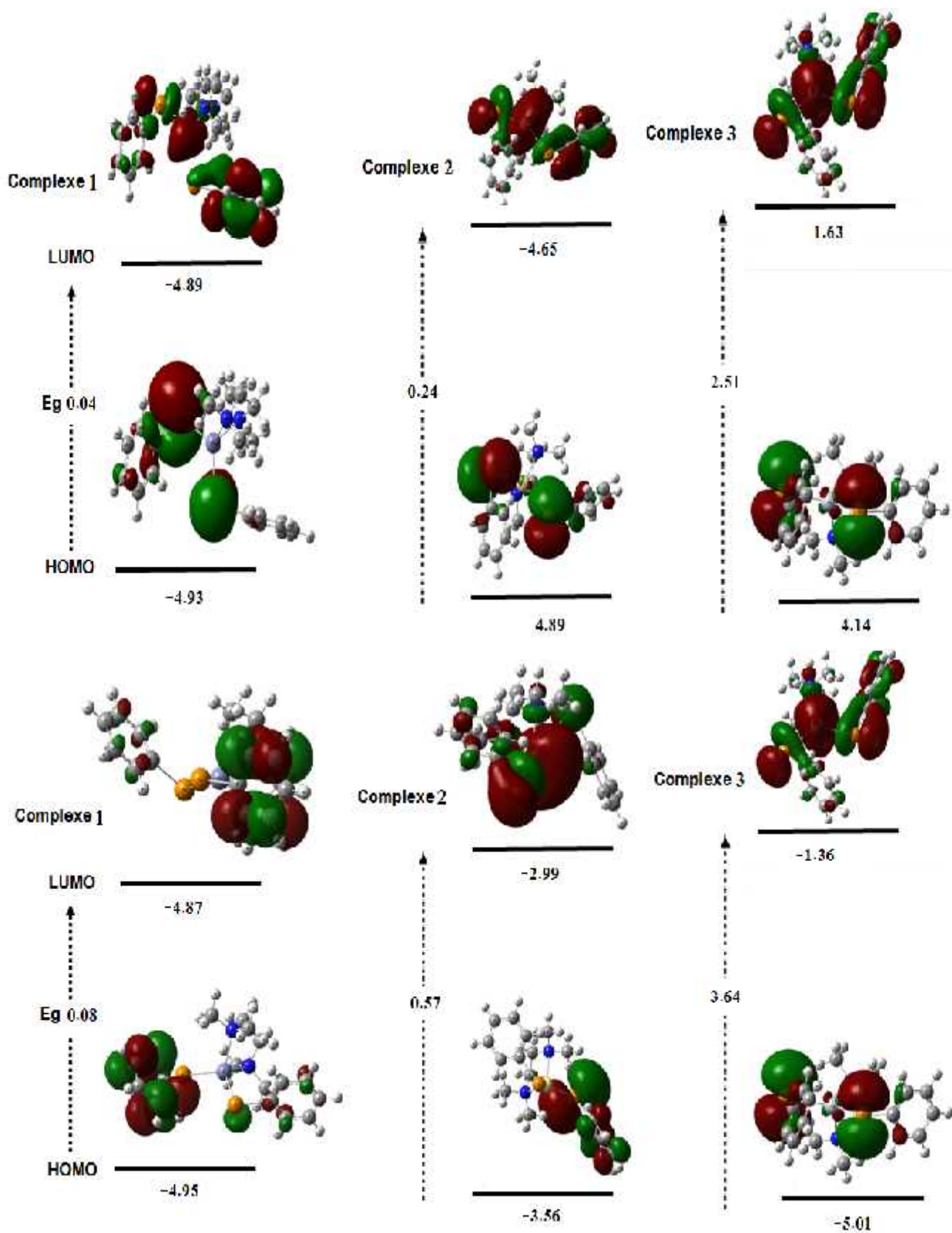


Figure .3 : Energies des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et énergie de gap (eV)
Méthodes (M06 et B3LYP)

III.4. Spectres infrarouge

Dans l'analyse des fréquences de vibration, nous n'allons pas prendre tous les modes de vibration. Nous donnons une idée générale sur les modes principaux obtenus à l'aide du programme Veda 04 [31], les valeurs de la distribution de l'énergie potentielle (PED%) sont mises entre parenthèses. La figure .4 représente les spectres infrarouge des complexes étudiés au niveau de la méthode B3LYP.

Complexe 1

Nous notons quatre modes d'élongation (Zn -Te) : 224 cm^{-1} (14), 210 cm^{-1} (34), 181 cm^{-1} (14) et 137 cm^{-1} (12) avec la méthode M06. Au niveau de B3LYP cinq modes d'élongation pour la même vibration à 225 cm^{-1} (23), 208 cm^{-1} (21), 176 cm^{-1} (24), 153 cm^{-1} (10) et 133 cm^{-1} (16).

Toutes les fréquences précédentes sont dans la région térahertz (ondes métriques ou ondes IR lointaines). Les ondes THz ne causent pas de photoionisation nocive pour les tissus biologiques. Cela a le double avantage de ne pas endommager les échantillons d'imagerie et d'assurer la sécurité de l'opérateur de THz [52].

Les vibrations d'élongation M-N peuvent différer selon les ions métalliques et l'environnement des atomes d'azote.

Dans notre étude, les vibrations de Zn-N sont observées à 312 cm^{-1} (11) et 506 cm^{-1} (17) avec M06 et à 309 cm^{-1} (14) et 514 cm^{-1} (12) en utilisant B3LYP.

Les modes d'élongation C-H aromatique pour le complexe 1 obtenu avec la méthode M06 sont dans cette intervalle $3190\text{-}3224\text{ cm}^{-1}$. La fréquence 3190 cm^{-1} présente la plus grande PED (79). Au niveau de B3LYP l'intervalle pour la même vibration est $3180\text{-}3225\text{ cm}^{-1}$. Les fréquences d'élongation de C-H aliphatique sont entre 2868 et 3032 cm^{-1} (méthode M06) et dans l'intervalle $2855\text{-}3091\text{ cm}^{-1}$ (méthode B3LYP). Une valeur élevée de PED (95) est observée pour la vibration 2855 cm^{-1} . En ce qui concerne les fréquences d'élongation C = C aromatique, quatre bandes à 1610 cm^{-1} (20), 1608 cm^{-1} (34), 1475 cm^{-1} (28), 1479 cm^{-1} (19) sont enregistrées avec la méthode M06 et à 1620 cm^{-1} (35), 1618 cm^{-1} (29) et 1475 cm^{-1} (30) avec la méthode B3LYP. Les vibrations d'élongation C-C et C-N avec PED élevée au niveau des méthodes M06 et B3LYP sont 1084 cm^{-1} (30), 1089 cm^{-1} (46) et 769 cm^{-1} (32), 770 cm^{-1} (34) respectivement. Le mode de vibration déformation plane (bending) HCC est à 1209 cm^{-1} (40) au niveau de M06 et 1325 cm^{-1} (46) au niveau

de B3LYP. Le mode de vibration déformation plane (bending) HCH est à 1528 cm^{-1} (56) avec la méthode M06 et à 1525 cm^{-1} (45) avec la méthode B3LYP.

Complexe 2

Les fréquences d'élongation Cd-Te sont : 263 cm^{-1} (16), 249 cm^{-1} (39), 231 cm^{-1} (18) et 205 cm^{-1} (11) en utilisant la méthode M06. Au niveau de B3LYP, les fréquences pour le même mode de vibration sont : 293 cm^{-1} (10), 261 cm^{-1} (17), 255 cm^{-1} (24), 249 cm^{-1} (28) et 226 cm^{-1} (21).

Les vibrations d'élongation de Cd-N sont observées à 583 cm^{-1} (41) au niveau de M06 et à 585 cm^{-1} (37) en utilisant B3LYP. Le mode de vibration élongation de C-H aromatique avec une grande valeur de PED est de 3180 cm^{-1} (82) avec M06. Le même mode de vibration est de 3212 cm^{-1} (55) au niveau de B3LYP. Pour la vibration C = C aromatique c'est la fréquence 1631 cm^{-1} qui présente la plus grande PED (34) avec M06. Tandis qu'au niveau de B3LYP la fréquence est 1618 cm^{-1} avec une PED = 33. Le mode de vibration déformation plane HCC est à 1209 cm^{-1} (40) au niveau de M06 et 1325 cm^{-1} (46) au niveau de B3LYP. Le mode de vibration déformation plane HCH est à 1528 cm^{-1} (56) avec la méthode M06 et à 1525 cm^{-1} (45) avec la méthode B3LYP. Nous notons également la présence du mode de vibration déformation plane CNC à 458 cm^{-1} (24) au niveau de M06 et à 426 cm^{-1} (24) au niveau de B3LYP.

Complexe 3

Les modes de vibration élongation de Hg-Te sont à 259 cm^{-1} (18), 256 cm^{-1} (15), 234 cm^{-1} (43) et 216 cm^{-1} (11) en utilisant la méthode M06. Au niveau de B3LYP, les modes sont 258 cm^{-1} (23), 228 cm^{-1} (31), 216 cm^{-1} (17) et 186 cm^{-1} (18). Les vibrations Hg-N sont à 599 cm^{-1} (43) avec la méthode M06 et à 606 cm^{-1} (45) en utilisant B3LYP. Le mode de torsion HCCN au niveau de M06 est à 960 cm^{-1} (12) et avec la méthode B3LYP à 940 cm^{-1} (13).

Après l'analyse des spectres infrarouge (figure 4), nous ne constatons que les fréquences d'élongation de C-H aromatique et C-H aliphatique du ligand TMEDA différent d'un complexe à l'autre. Le complexe 1 présente des fréquences pour ces deux modes supérieures à celles du complexe 2 et du complexe 3.

En général, les fréquences calculées sont en bon accord avec les tables de référence [53].

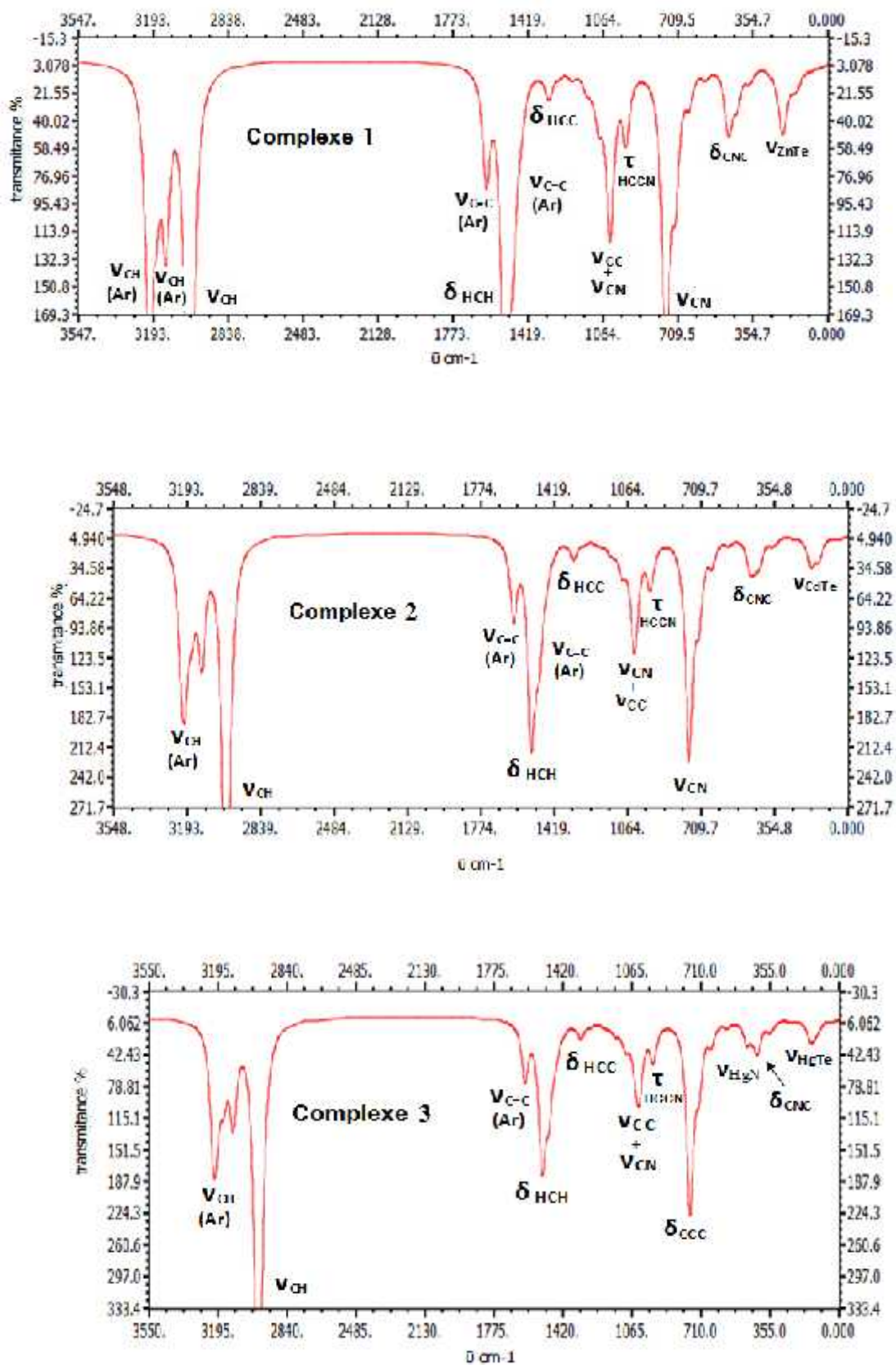


Figure .4 : Spectres infrarouge des complexes (méthode B3LYP)

III.5. Spectres UV-visible

Les valeurs des longueurs d'onde, des forces d'oscillateur, des transitions spectrales et des énergies d'excitation correspondant aux spectres d'absorption des trois complexes sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4

Longueur d'onde (λ_{\max} , nm), Energie d'excitation (E , eV), Force d'oscillateur f , transition et caractère de la transition.

	λ_{\max}	E	f	Transition	Caractère
Complexe 1	415.79 ^a	2.98 ^a	0.005 ^a	H ->L (95.22%) ^a	LMCT ^a
	304.06 ^b	4.08 ^b	0.11 ^b	H -> L+2 (79.38%) ^b	ILCT ^b
Complexe 2	387.57 ^a	3.19 ^a	0.004 ^a	H-1 ->L (95.22%) ^a	LMCT ^a
	281.47 ^b	4.40 ^b	0.013 ^b	H -2 -> L (25.63%) ^b	LMCT ^b
				H->L+1(16.47%) ^b	LMCT ^b
				H ->L (98%) ^a	ILCT ^a
Complexe 3	421.42 ^a	2.94 ^a	0.012 ^a	H-1->L (79.38%) ^b	MLCT ^b
	315.35 ^b	3.93 ^b	0.019 ^b	H-1->L (98%) ^a	MLCT ^a
	400.04 ^a	3.09 ^a	0.005 ^a	H ->L (81.92%) ^b	ILCT ^b
	342.70 ^b	3.62 ^b	0.009 ^b	H-1->L (98%) ^a	MLCT ^a
Complexe 3	449.92 ^a	2.76 ^a	0.015 ^a	H-1->L (98%) ^a	MLCT ^a
	296.95 ^b	4.18 ^b	0.82 ^b	H-1->L (67.28%) ^b	MLCT ^b
	478.66 ^a	2.59 ^a	0.003 ^a	H ->L (98%) ^a	ILCT ^a
	352.46 ^b	3.52 ^b	0.018 ^b	H-2->L (67.28%) ^b	MLCT ^b

a :TDDFT(PBE0)

b :TDDFT(CAMB3LYP)

Après examen du tableau, nous notons que la méthode TDDFT -CAMB3LYP donne des forces d'oscillateur supérieures à celles obtenues par TDDFT-PBE0. Le complexe 3 présente la plus grande valeur de force d'oscillateur au niveau des deux méthodes de calcul. Une élévation de la longueur d'onde s'est produite en passant du complexe 1 au complexe 2 au complexe 3.

Les longueurs d'onde calculées au niveau de la méthode TDDFT-PBE0 sont situées dans la région visible, tandis que les longueurs d'onde obtenues par la méthode CAMB3LYP se trouvent dans le proche UV du spectre électromagnétique. Les transitions majoritaires du complexe 1 (pris comme exemple) sont présentées sur les figures 5 et 6.

Les spectres d'absorption des trois complexes simulés par des calculs TD-DFT sont représentés respectivement sur les figures 7et 8 .

Complexe 1

L'analyse des longueurs d'onde pour le complexe 1 obtenu au niveau de TDDFT-PBE0 permet de noter la présence de deux bandes. La bande la plus élevée est observée à 415,79 nm, et correspond à la transition majoritaire : HOMO → LUMO (95,22%). La

deuxième bande est située à 387,57 nm et attribuée à la transition HOMO-1 LUMO (95,22%). Les deux transitions sont caractérisées par un transfert de charge du ligand (Te Ph) vers le métal (LMCT).

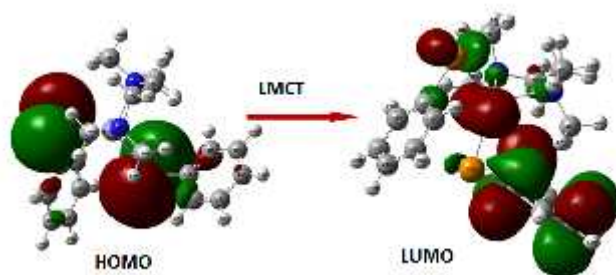


Figure .5 : Transition majoritaire (méthode TDDFT-PBE0)

La méthode TDDFT-CAMB3LYP prédit également deux bandes situées respectivement à 304,06 nm et 281,47 nm. La transition qui a la plus grande force d'oscillateur ($f = 0.11$) est établie entre HOMO LUMO + 2 (79.38%) et elle est caractérisée par un transfert de charge du ligand (Te Ph) à l'autre ligand (Te Ph). Cette transition est connue sous le nom de transfert de charges intra-ligand (ILCT). La deuxième bande est attribuée aux deux transitions HOMO-2 LUMO et HOMO LUMO + 1 qui sont définis par un transfert de charge du ligand (Te ph) au métal (LMCT).

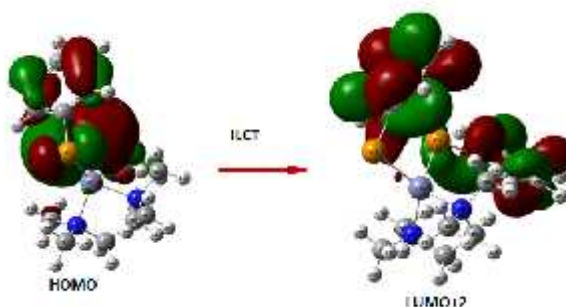


Figure .6 : Transition majoritaire (méthode TDDFT-CAMB3LYP)

Complexe 2

Pour le complexe 2, la méthode TDDFT-PBE0 a fourni deux bandes à 421,42 nm et 400,04 nm. La première est attribuée à la transition HOMO LUMO (98%) et caractérisée par un transfert de charge intra ligand (Te Ph). La transition HOMO-1 LUMO (98%) correspond à la deuxième bande et nous enregistrons un transfert de charge du métal au ligand (Te Ph). Au niveau de CAMB3LYP, deux bandes sont observées à 315,35 nm et 342,70 nm, les transitions correspondantes sont HOMO-1 LUMO

(79,38%) et HOMO → LUMO (81,92%). Ces dernières sont décrites par un transfert de charge intra ligand (Te Ph) et du métal vers le même ligand respectivement.

Complexe 3

Concernant le complexe 3, au niveau de la méthode TDDFT-PBE0, la bande absorption la plus élevée est observée à 449,92 nm avec une force d'oscillateur ($f = 0,015$). La transition de cette longueur d'onde est en fait un transfert de charge du métal au ligand (Te ph) avec une contribution immense (98%). D'autre part CAMB3LYP présente une bande à 296,95 nm avec une force d'oscillateur très élevée ($f = 0,82$) et avec la transition HOMO-1 → LUMO caractérisée par un transfert de charge du métal au ligand (Te Ph). Nous notons que le ligand TMEDA n'est pas affecté par le transfert de charges car il génère des transitions très faibles.

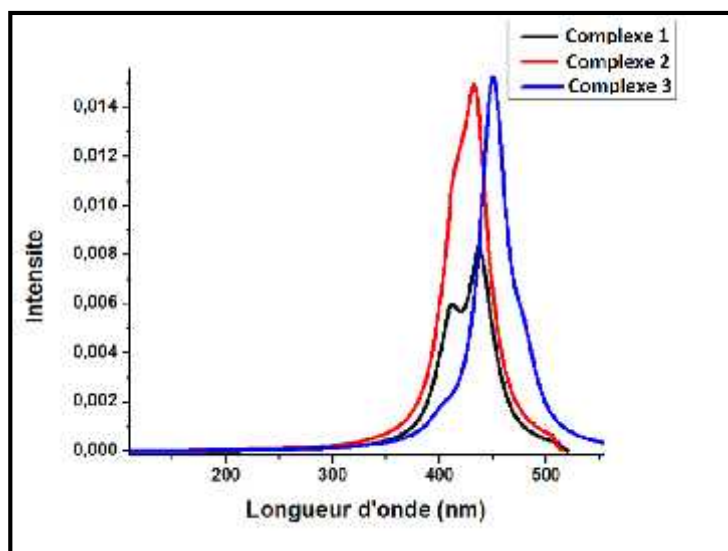


Figure .7 : Spectres UV-visible (méthode TDDFT-PBE0)

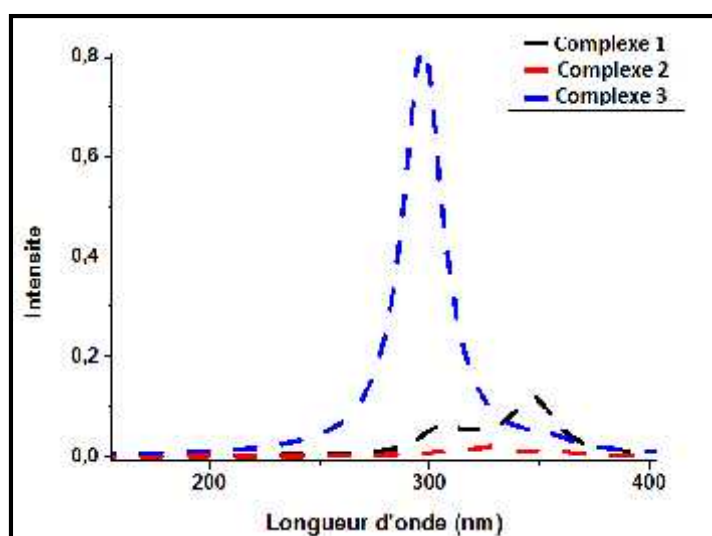


Figure. 8 : Spectres UV-visible (méthode CAMB3LYP)

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les paramètres structuraux et énergétiques de l'état fondamental des complexes $[M(\text{Te Ph})_2][\text{TMEDA}]$ $M=\text{Zn, Cd, Hg}$. Nous avons calculé les descripteurs de la réactivité de ces complexes et les spectres infrarouge et UV-visible.

Nos résultats révèlent que les paramètres structuraux calculés pour les trois complexes au niveau de M06 sont s'accordent avec les valeurs expérimentales et les études antérieures. Le complexe 2 présente le meilleur accord avec l'expérience pour les longueurs de liaison. Pour les angles de valence, le complexe 1 donne des valeurs rapprochées des données expérimentales.

Le calcul de l'énergie de complexation indique que le complexe 1 possède l'énergie de liaison la plus faible ce qui explique sa stabilité par rapport aux autres complexes.

En analysant les résultats obtenus pour les descripteurs de la réactivité, nous constatons que le complexe 1 contenant le zinc est le plus actif biologiquement. Cet élément présent dans toutes les cellules est indispensable pour leur fonctionnement normal (tissus et organes du corps).

Les calculs des fréquences de vibration sont généralement en accord avec les tables de référence. Les fréquences (M-Te) sont dans la région térahertz bénéfique pour de nombreux domaines d'application (analyse chimique, détection d'explosifs, détection d'armes cachées et la radiologie) notamment le complexe 1.

Les calculs TDDFT montrent que la PBE0 donne des longueurs d'onde dans le visible et la CAMB3LYP dans le proche Uv. Cette méthode fournit des forces d'oscillateur plus grandes que celles données par la PBE0. Nous notons un transfert de charges intra-ligands, ligand-métal et métal ligand.

Le ligand Te phényle est le groupement chromophore dans les complexes étudiés confirmant leur utilité dans les applications d'imagerie.

Bibliographie

- [1] D. Miyamoto, Z.Tang, T. Takarada and M.Maeda Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications, the Royal Society of Chemistry. S1-S3. (2007).
- [2] (a) S. Zhu, C. Xing, W. Xu, G. Jin, Z. Li, *Crystal. Growth*, **4**,53. (2004)
- [3] J.R. Dilworth, J. Hu, *Advances in Inorganic Chemistry*, **40**, 411. (1993).
- [4] J. Luo, X.G. Zhou, L.H. Weng, X.F. Hou, *Acta Crystallographica Section .C* **59**,m519. (2003).
- [5] M.B.Molina, S. H.Ortega, R. A. Toscano, J. V.Martínez, D.M.Morales *Inorganica Chimica Acta* ,**363**, 1222–1229. (2010).
- [6] S.Singh, D. Saini, S. K. Mehta, and D. C. Lazarte *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **43**,283–288. (2013).
- [7] C. B. Khadka, A.Eichhöfer, F. Weigend, and J. F. Corrigan, *Inorganic Chemistry*, **51**, 2747–2756. (2012).
- [8] N. Mntungwa, V. Srirama, R.Pullabhotla, N. Revaprasadu, *Materials Letters.*, **81**,108–111. (2012).
- [9] Y .Jun, C .Choi, J .Cheon. Size and shape controlled ZnTe nanocrystals with quantum confinement effect. *Chemical Communications*, 101–2. (2001).
- [10] K.A. McCall, C. Huang, C.A. Fierke, Function and mechanism of zinc metalloenzymes, *Journal of Nutrition* ,**130** (5S Suppl.), 1437S–1446S. (2000).
- [11] E. Mocchegiani, M. Muzzioli, R. Giacconi, *Trends in Pharmacological Sciences*, **21**, 205–208. (2000).
- [12] N.R. Uda, G. Upert, G. Angelici, S. Nicolet, T. Schmidt, T. Schwedeb, M. Creus, *Metallomics.*, **6**, 88. (2014).
- [13] L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Goring, H. Hofmeister, U. Gosele, and S. Schlecht, *Angewandte Chemie, international edition*, **45**, 311. (2006).
- [14] B. Zhang, F. Guo, and W. Wang, *Journal of Nanomaterials.* , **293041**, 5 pages. (2012).
- [15] S. M. Stuczynski, J. G. Brennan and M. L. Steigerwald, *Inorganic Chemistry*. **28**, 4431. (1989).
- [16] T.Chivers, Dana, J. Eisler and J. S. Ritch, the Royal Society of Chemistry. 2675-2677. (2005).
- [17] Y.B .Kang, *Journal of Alloys and Compounds.*,**505** , 483–485.(2010)

- [18] R. Stieler, F. Bublitz, E. Schulz Lang, G. Manzoni de Oliveira, *Polyhedron.*, **35**,137-141. (2012).
- [19] E.S Lang, B .Tirloni, G. Manzoni de Oliveira, M. B. Pereira, *Journal of Organometallic Chemistry.* , **724**, 135-138. (2013).
- [20] M. Dharmadasa, P. A. Bingham, O. K. Echendu, H. I. Salim, T. Druffel, R. Dharmadasa, G. U. Sumanasekera, R. R. Dharmasena, M. B. Dergacheva, K. A. Mit, K. A. Urazov, L. Bowen, M. Walls and A. Abbas ,*Coatings.*, **4**, 380-415.(2014).
- [21] A. Eichhöfer, P. Deglmann, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 349-355. (2004).
- [22] I.Omskii , N.L.Bazhenov , K.D.Mynbaeva, V.A.Smirnov , V.S.Varavin , N.N. Mikhailov G.Yu.Sidorov, *Physica B .*, **404**, 5035–5037.(2009).
- [23] S.Lun Kao, S.P .Wu , *Sensors and Actuators.* ,**B 212** ,382–388.(2015).
- [24] J. Huff, R.M. Lunn, M.P. Waalkes, L. Tomatis, P.F. Infante., *International Journal of Occupational and Environmental Health*, **13**, 202. (2007).
- [25] V. Hiatt, J. Huff. *International Journal of Environmental Studies*, **7**, 277. (1975).
- [26] E.M. Nolan, S.J. Lippard, Tools and tactics for the optical detection of mercuric ion, *Chemical Reviews*, **108**, 3443–3480. (2008).
- [27] H.N. Kim, W.X. Ren, J.S. Kim, J. Yoon, Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions, *Chemical Society Reviews*, **41**, 3210–3244. (2012).
- [28] N.Bensiradj, A.Dekhira, O.Ouamerali, " DFT and TDDFT studies of spectroscopic properties and biological activity of $[M(\text{Te Ph})_2]$ [TMEDA] $M=\text{Zn, Cd}$ and Hg complexes" *journal of Molecular Physics* under review (2017).
- [29] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional, *Theoretical Chemistry Account*, **120**, 215-41. (2008).
- [30] A. D. Becke, *Journal. Chemical. Physics.*, **104**, 5648. (1993).

- [31] M.H. Jamróz, Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4 Program, Warsaw. (2004).
- [32] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Chemical. Physics. Letters. ,**256** ,454. (1996).
- [33] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch. Journal. Chemical. Physics. **109**, 8218. (1998).
- [34] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub. Journal. Chemical. Physics, **108** ,4439. (1998).
- [35] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters , **77** , 3865. (1996).
- [36] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chemical. Physics. Letters. **393**, 51. (2004)
- [37] P. J. Hay and W. R. Wadt, Journal. Chemical. Physics, **82**, 270. (1985).
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc, Wallingford, CT , p. (2010).
- [39] GaussView, Version 4.1, R.I. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W.L. Hovell, R. Gilliland, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, (2003).
- [40] A.R. Allouche, Gabedit, Journal. Computationnel. Chemistry , **32** , 174–182. (2011).
- [41] The Te–Zn–Te angles are slightly smaller than those reported for related compounds with larger ligands such as [Zn(mesityl)₂(py)₂] and

[Zn{TeSi(SiMe₃)₃}₂(py)₂], (126.9 and 131.9°, respectively). The steric repulsions between these bulkier ligands are responsible for the larger angles as compared to compact phenyl ligands. This trend is clearly shown by the gradual increase of angle from 118.29 to 126.9 to 131.9° as the ligand size increases from phenyl to mesityl to sited. The Zn–Te and Zn–N bond lengths are 2.5822(65) and 2.136(5) Å which are almost identical to those of [Zn{TeSi(SiMe₃)₃}₂(py)₂] and [Zn(mesityl)₂(py)₂] and similar to those seen for other zinc complexes with organochalcogen and amine ligands, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2325. (1991).

- [42] G. S. Kürkçüoğlu, E. Sayın, O. Şahin, *Journal of Molecular Structure*, **1101**, 82-90. (2015).
- [43] D. S. Auld, *Biometals*, **14**, 271-313. (2001).
- [44] D. S. Auld, *Biometals*, **22**, 141-148. (2009).
- [45] A. Chaoui, E. El Ferjani, *Comptes rendus Biologies*, **328**, 23–31. (2005).
- [46] A.A. Abou-Husseina, W. Linert, *Synthesis, spectroscopic, coordination and biological activities of some organometallic complexes derived from thio-Schiff base ligands*, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **117**, 763–771. (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.020>.
- [47] K. Dhir, H. Kaur, J.K. Puri, Bharti Mittu, *Synthesis, characterization and biological activity of diorgano and triorganotin (IV) complexes of chlordiazepoxide, choline theophyllinate and phenobarbitone sodium*, *Journal organometallic chemistry* (2014).
- [48] N. Ozbek, S. Alyar, H. Alyar, E. Şahin, N. Karacan, *Synthesis, characterization and anti-microbial evaluation of Cu(II), Ni(II), Pt(II) and Pd(II) sulfonylhydrazone complexes; 2D-QSAR analysis of Ni(II) complexes of sulfonylhydrazone derivatives*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **108**, 123–132. (2013).
- [49] K. Sayın, S. Erkan Kariper, T. Alagoz Sayın, D. Karakas, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **133**, 348–356. (2014).
- [50] J. Schnodt, M. Sieger, T. Schleid, I. Hartenbach, W. Kaim, Z. Anorg, *Allgemeine Chemie*, **636**, 385. (2010).
- [51] Y.C. Liu, Z.F. Chen, L.M. Liu, Y. Peng, X. Hong, B. Yang, H.G. Liu, H. Liang, *Chris Orvig Dalton Transactions*, 10813. (2009).

-
- [52] Q. Guo, Y. Kume, Y. Fukuhara, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, M. Hiratsuka, M. Tani, M. Hangyo, *Solid State Communications*, **141**, 188-191. (2007).
- [53] George Socrates *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-09307-8. (2004).



Conclusion générale et Perspectives

« Si les faits ne correspondent pas à la théorie, changez les faits »

Albert Einstein (1879- 1955)

Les travaux effectués dans cette thèse sont basés sur l'étude de la spectroscopie électronique et des états excités des composés issus de la famille II-VI. Ces composés sont récemment d'un intérêt croissant vu leurs applications prometteuses dans plusieurs domaines technologique et médicale.

Notre travail nous a permis d'appliquer plusieurs méthodes précises de calcul implantées dans les deux programmes Gaussian et Molpro ; de comparer leurs résultats aux données expérimentales et d'expliquer les phénomènes notés.

L'étude théorique a porté essentiellement sur l'application de la spectroscopie électronique à la molécule diatomique ZnTe et à ses ions ZnTe^+ et ZnTe^- . Cette dernière a été initiée par une étude *ab initio* préliminaire des propriétés structurales et électroniques. Les spectres électroniques de l'état fondamental et des états excités de différentes multiplicités de spin sont déterminés.

Les paramètres géométriques et énergétiques des clusters $(\text{ZnO})_6$ ont été calculés à l'état pur et en effectuant des substitutions par le sélénium puis le tellure. La méthode TD-DFT nous a donné les propriétés spectrales d'émission et d'absorption et les transitions observées pour les états excités.

Les résultats structuraux et énergétiques sont rapportés pour les complexes $[\text{M}(\text{TePh})_2][\text{TMEDA}]$ $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$. L'activité biologique et les spectres infrarouge et UV-Visible sont calculés pour ces complexes.

Les calculs théoriques effectués ont contribué à l'interprétation des données expérimentales et ont été souvent en bon accord avec ces dernières. Notre travail a donné lieu aux résultats suivants :

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 et la fréquence de vibration de l'état fondamental de ZnTe obtenus avec le logiciel Gaussian sont meilleurs que ceux issus de l'utilisation du programme Molpro.

Les fréquences de vibration calculées se situent dans le domaine infrarouge lointain. Ceci confirme que ZnTe est employé dans la détection du rayonnement THZ.

-Les grandeurs énergétiques (D_e , AE) des calculs Gaussian sont proches des valeurs expérimentales. Pour D_e , le meilleur accord est obtenu à l'aide du programme Molpro.

La distance internucléaire R_e de la molécule ZnTe reste inchangée au cours de la transition $X^1 + -B^1 +$: c'est le premier cas du principe de Franck Condon.

Les états électroniques de $ZnTe^+$ convergent vers les limites de dissociation les plus basses suivantes : $Zn^+ (^2S) + Te (^3P)$, $Zn^+ (^2S) + Te (^1D)$ et $Zn^+ (^2S) + Te (^1S)$.

Les états électroniques de $ZnTe^-$ convergent vers la limite de dissociation la plus basse suivante : $Zn (^1S) + Te^- (^2P)$.

Des croisements entre les états excités sont observés pour $ZnTe$ et $ZnTe^-$; cela est dû à la présence des interactions de type rotationnel et spin-orbite.

L'évolution des moments dipolaires de transition est très utile dans la conception des expériences futures pour les molécules ZnTe et ses ions.

Pour les clusters $(ZnO)_6$, la forme A à l'état pur est la plus stabilisante par rapport aux deux autres formes.

Les clusters purs sont plus stables que les clusters substitués; ce qui prouve que ces derniers interagissent convenablement avec la lumière.

Les longueurs de liaison calculées sont en accord avec les données expérimentales et les résultats des études précédentes. Le meilleur accord est obtenu pour la forme A.

Les spectres d'absorption des clusters des formes A, B et C se situent dans la région visible du spectre électromagnétique. Ils sont de bons matériaux pour utilisation dans le développement des dispositifs de l'énergie solaire.

L'effet de substitution est plus remarquable pour la forme B, notamment pour les énergies d'excitation et les longueurs d'onde d'émission. Les clusters substitués présentent également des longueurs d'onde d'émission localisées dans la région visible du spectre. Une bonne cohérence est enregistrée entre les calculs théoriques des spectres et les données expérimentales.

Des bandes d'émission dans la région infrarouge térahertz sont observées pour les clusters précédents. Ce qui confirme que ces derniers sont de bons candidats pour des applications potentielles en biologie et en médecine.

Pour les complexes $[M (Te Ph)_2] [TMEDA]$ $M=Zn, Cd, Hg$, les paramètres structuraux au niveau de M06 sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les études antérieures.

Le complexe 1 est le plus stable par rapport aux autres complexes.

Les descripteurs de réactivité indiquent que le complexe 1 est le plus actif biologiquement.

Les fréquences de vibration calculées sont généralement en accord avec les tableaux de référence. Les fréquences (M-Te) sont dans la région térahertz qui est bénéfique pour de nombreux domaines d'applications telles que l'analyse chimique et la radiologie.

La méthode TDDFT -PBE0 donne des longueurs d'onde dans le visible et la CAMB3LYP dans le proche UV. Les transferts de charges enregistrés sont intra-ligands, ligand-métal et métal ligand.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Il est souhaitable d'approfondir et de compléter les travaux des systèmes étudiés et de considérer d'autres systèmes diatomiques et polyatomiques avec de nouvelles méthodes performantes.

-) nous pouvons étudier les états de Rydberg et de valence de ZnTe et de ses ions.
-) calculer les durées de vie radiative des niveaux rovibrationnels des états de ZnTe et de ses ions, ainsi que la durée de vie de prédissociation.
-) nous allons étendre nos travaux sur les clusters, en élaborant de nouveaux modèles théoriques contenant le cadmium (Cd) qui est un métal très favorisé dans la fabrication des cellules solaires. Néanmoins il présente un inconvénient pour l'environnement à cause de sa nocivité. Il est nécessaire de l'associer au zinc.
-) nous allons aussi considérer d'autres complexes et étudier leurs propriétés physico-chimiques et leurs activités.



Appendice
Spectroscopie des molécules diatomiques

«La science c'est ce que l'on connaît ;..... c'est ce que l'on ne connaît pas»
Bertrand Russel (1872-1970)

1. Introduction

On emploie le terme de « spectroscopie » pour désigner l'étude des spectres de molécules diatomiques enregistrés dans les domaines du spectre électromagnétique. Ces derniers couvrent l'ultraviolet (190 nm-400 nm), le visible (0,4μm-0,8μm) et l'infrarouge (0,8μm-1000 μm). Ils correspondent à des transitions entre les niveaux d'énergie associés aux différents mouvements de la molécule. Les transitions entre les niveaux d'énergie associés au mouvement des électrons donnent des spectres qu'on peut enregistrer dans les domaines de l'ultraviolet et du visible ; ce sont les spectres électroniques. Aux transitions entre niveaux d'énergie de vibration correspondent les spectres de vibration qui sont enregistrés dans les domaines du proche (0,8μm-2,5μm; soit, 12500cm⁻¹- 4000cm⁻¹) et du moyen infrarouge (4000cm⁻¹-400cm⁻¹ ; soit, 2,5μm-25μm). Les transitions entre niveaux d'énergie de rotation donnent des spectres dans le domaine de l'infrarouge lointain (400cm⁻¹-10cm⁻¹; soit, 25μm-1000μm).

II. Outils théoriques

L'énergie totale d'une molécule diatomique dans un état électronique est donnée dans l'approximation de Born Oppenheimer par:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

Où E_e est l'énergie électronique, E_v est l'énergie de vibration et est E_r l'énergie de rotation.

II.1.1. Energie de vibration (oscillateur harmonique)

Une molécule constituée de deux atomes de masses m_1 et m_2 peut être assimilée, en première approximation, à un oscillateur harmonique dont la masse réduite μ est définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Leftrightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Un tel oscillateur est défini comme un point de masse , rappelé vers une position d'équilibre par une force de rappel. Cette force dérive de l'énergie potentielle V :

$$F = -\frac{dV}{d(R - R_e)} = -f \cdot (R - R_e)$$

Dans ce modèle on admet que le potentiel électronique V est harmonique:

$$V = \frac{1}{2} f \cdot (R - R_e)^2$$

Où:

$R - R_e$ désigne l'allongement de la liaison

f est la constante de force harmonique.

L'énergie de vibration pour un état électronique donné est définie par

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v est un nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2... et ν_{osc} est la fréquence de vibration:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

On remarque ici que l'énergie de la molécule ne peut prendre que certaines valeurs bien définies. On parle alors de valeurs discrètes. Sur le diagramme représentant l'énergie potentielle (figure.1).

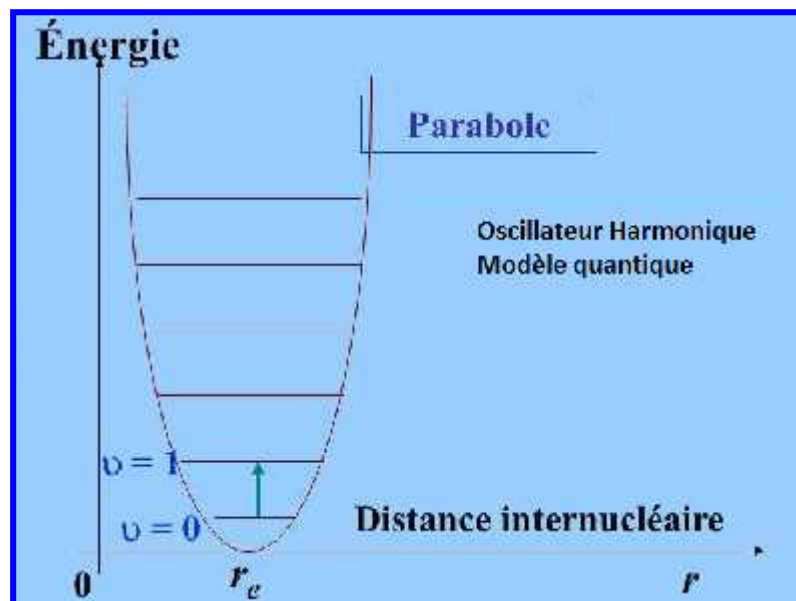


Figure.1 Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de vibration est appelée terme spectral noté $G(v)$

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$\omega_e = \text{osc} / c$ est le nombre d'onde de vibration harmonique.

c est la vitesse de la lumière.

h est la constante de Planck

II.1.2. Energie de rotation (rotateur rigide)

Dans le modèle du rotateur rigide l'énergie de rotation d'une molécule diatomique est donnée par:

$$E(J) = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu R_e^2}$$

J est le nombre quantique de rotation ($J = 0, 1, 2, \dots$)

R_e est la distance internucléaire à l'équilibre.

Le terme spectral de rotation $F(J)$ s'écrit :

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2} J(J+1)$$

On note $B_e = h^2 / 8\pi^2 c \mu R_e^2$ et on l'appelle constante de rotation de la molécule.

L'équation devient:

$$F(J) = B_e J(J+1)$$

Les niveaux d'énergie du rotateur rigide sont représentés sur la figure.2

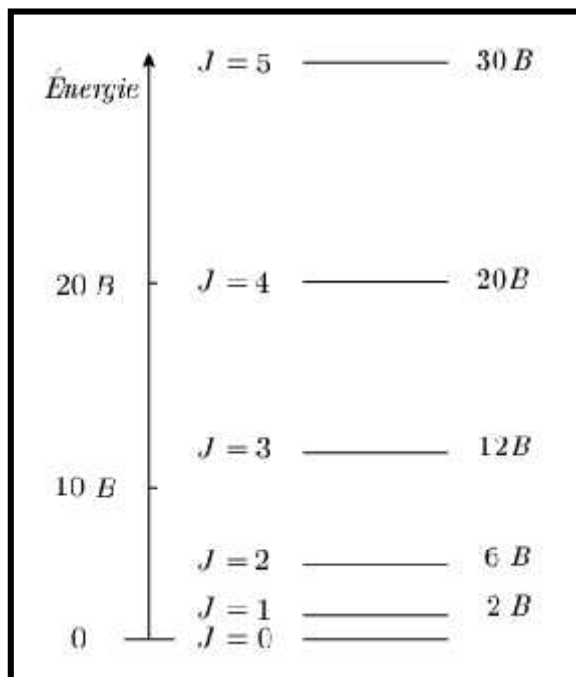


Figure.2. Niveaux d'énergie d'un rotateur rigide.

Finalement l'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chacun des deux mouvements, soit :

$$E(v, J) = hc[G(v) + F(J)] = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1) \right]$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera :

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1)$$

II.2. Potentiel anharmonique

Les modèles de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide sont trop simples pour représenter la réalité. Un potentiel électronique réel présente une limite de dissociation pour les grandes distances interatomiques, ce qui implique un resserrement des niveaux quand on monte en énergie. L'énergie potentielle réelle est donc représentée par une courbe qui n'est pas une parabole. La branche droite doit tendre asymptotiquement vers une valeur finie. La

branche gauche suit à peu près la forme parabolique, quoique croissant plus vite. Cette courbe de potentiel est caractéristique d'un oscillateur anharmonique (figure.3)

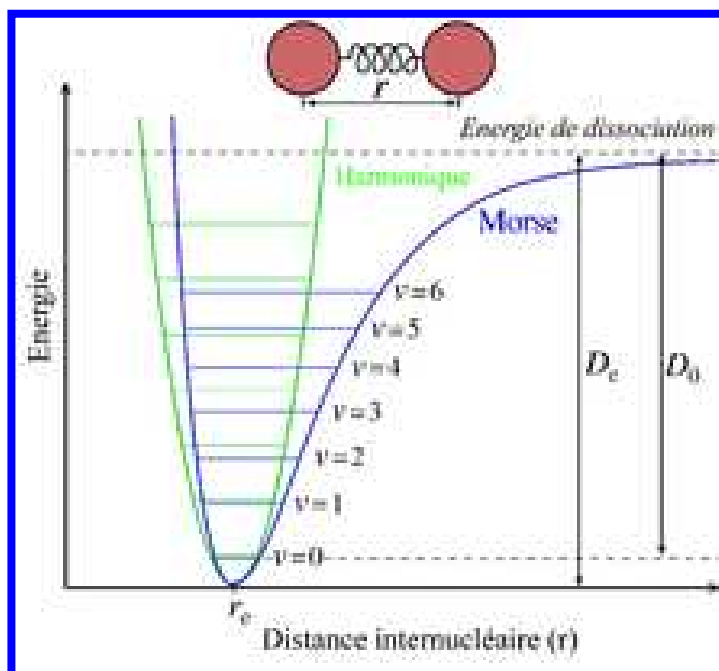


Figure .3. Courbe de potentiel de l'oscillateur anharmonique.

II.2.1. Energie de vibration (oscillateur anharmonique)

On peut décrire l'anharmonicité du potentiel simplement comme suit

$$V = \frac{1}{2} f_2 (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} f_3 (R - R_e)^3 + \frac{1}{4!} f_4 (R - R_e)^4 + \dots$$

La nouvelle valeur du potentiel, portée dans l'équation de Schrödinger, donne les niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique. Ces niveaux sont donnés par un développement en série de la forme:

$$E(v) = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

v est le nombre d'onde de vibration harmonique.

La quantité x_e est appelée constante d'anharmonicité et le terme qui la contient est nommé correction d'anharmonicité.

X_e est une constante sans dimension beaucoup plus petite que l'unité. Les termes suivants, en puissance croissante de $(v+1/2)$ et qui font intervenir des constantes analogues $y_e, z_e \dots$ de plus en plus petites, deviennent rapidement négligeables. En pratique, les deux premiers termes suffisent à représenter les résultats expérimentaux avec une précision acceptable.

Le terme spectral $G(v)$ est donné par :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$

II.2.2. Energie de rotation (rotateur non rigide)

La molécule n'est pas réellement un rotateur rigide. La rotation et la vibration ne sont pas complètement indépendantes. Quand la rotation est fortement excitée, les noyaux ont tendance à s'écarter, provoquant une diminution de l'énergie $G(J)$ par rapport à l'approximation du rotateur rigide.

L'expression qui donne la valeur en cm^{-1} des niveaux d'énergie de rotation est appelée terme spectral $F(J)$ noté

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

B_v est la constante rotationnelle, qui dépend de l'excitation vibrationnelle. Plus la vibration augmente plus la distance moyenne entre les noyaux croît pour un potentiel anharmonique.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

Où

B_e est la constante de rotation dans l'approximation du rotateur rigide.

α_e et γ sont les constantes d'interaction entre la vibration et la rotation

$D_v J^2 (J+1)^2$ représente la correction de distorsion centrifuge.

D_v la constante de distorsion centrifuge.

Quantitativement, l'énergie d'un niveau en régime anharmonique caractérisé par les nombres quantiques v et J sera donnée par :

$$E(v, J) = hc|G(v) + F(J)|$$

Le terme spectral correspondant au rotateur vibrant sera

$$G(v) + F(J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 \dots$$

II.3. Classification des états électroniques

Une molécule diatomique possède plusieurs états électroniques d'où une classification semblable à celle utilisée pour les atomes. Les différents moments angulaires intervenant dans la molécule diatomique sont représentés comme suit:

Le moment angulaire orbital	\vec{L}
Le moment angulaire de spin	\vec{S}
Le moment de rotation des noyaux	\vec{R}

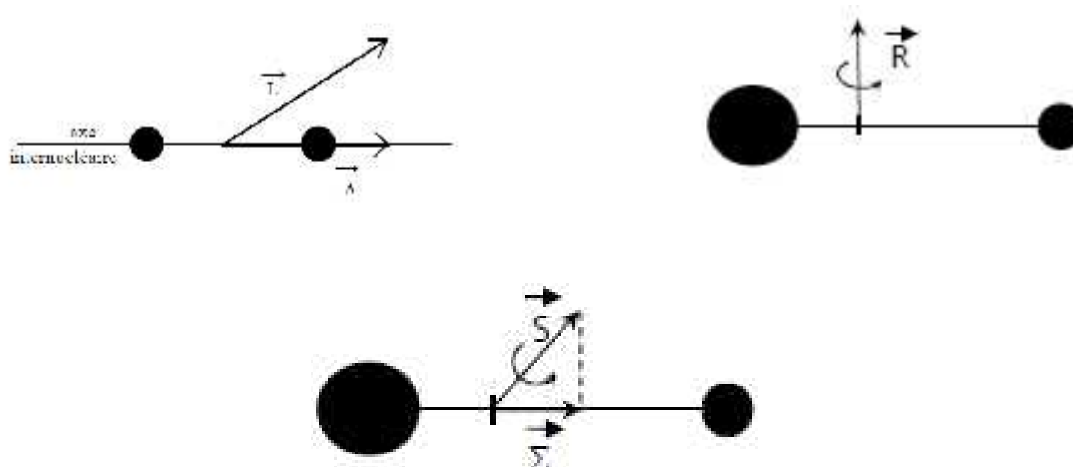


Figure.4.Représentation des moments angulaires

$\bar{\Lambda}$ est le vecteur représentant la projection du moment angulaire orbital \bar{l} sur l'axe internucléaire. Le nombre quantique L peut prendre les valeurs $0, 1, 2, \dots, L$. On nomme les états correspondants aux valeurs de L par des lettres grecques majuscules.

Λ	0	1	2	3
Etats	Σ	Π	Δ	Φ

A l'exception de l'état S , tous les états sont dégénérés deux fois car ML peut prendre deux valeurs $+L$ et $-L$.

La modification des énergies des niveaux rotationnels en fonction des couplages entre les différents moments angulaires se donne comme suit

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v \cdot J^2(J+1)^2 \pm H(J)$$

II.4.Principe de Franck Condon

Le passage d'une molécule d'un état électronique à un autre est très rapide. Considérons une vibration moléculaire, le mouvement intramoléculaire du réseau nucléaire est beaucoup plus lent. En réalité, les vibrations les plus rapides s'effectuent en quelque 10^{-13} s.

Il s'ensuit que la géométrie de la molécule demeure inchangée pendant un saut électronique. Cette remarque est aussi valable en ce qui concerne les mouvements de rotation. On peut donc conclure que la géométrie de la molécule est inchangée pendant un saut électronique.

Du point de vue de la mécanique quantique, cela se traduit par le fait que pour qu'un saut électronique se produise, les fonctions d'onde associées aux deux états doivent se chevaucher. On interprète cette condition en termes classiques en disant que la distance internucléaire ne doit pas changer lors du saut électronique. C'est le principe de **FRANCK-CONDON**.

On a comme temps caractéristique de transition

$$\begin{cases} \Delta t_e = 10^{-16} \text{ s} \\ \Delta t_{vib} = 10^{-14} \text{ s} \\ \Delta t_{rot} = 10^{-12} \text{ s} \end{cases}$$

Le rayon d'équilibre varie en fonction de la couche électronique.

– Lorsque les couches électroniques sont proches, $R_e' < R_e$, on a un maximum d'absorption pour la transition $0 \rightarrow 0$ et une décroissance lorsque ν augmente.

- Lorsque $R_e' > R_e$, les couches se décalent. On a un maximum pour v non nul et décroissance après.
- Lorsque $R_e' < R_e$, on a le maximum qui se décale encore dans les états vibrationnels. Cela peut se décaler au point d'arriver à une énergie supérieure à celle de $R + \dots$. On arrive sur un état vibrationnel du continuum, non borné dans un puits de potentiel, la molécule va donc se dissocier.

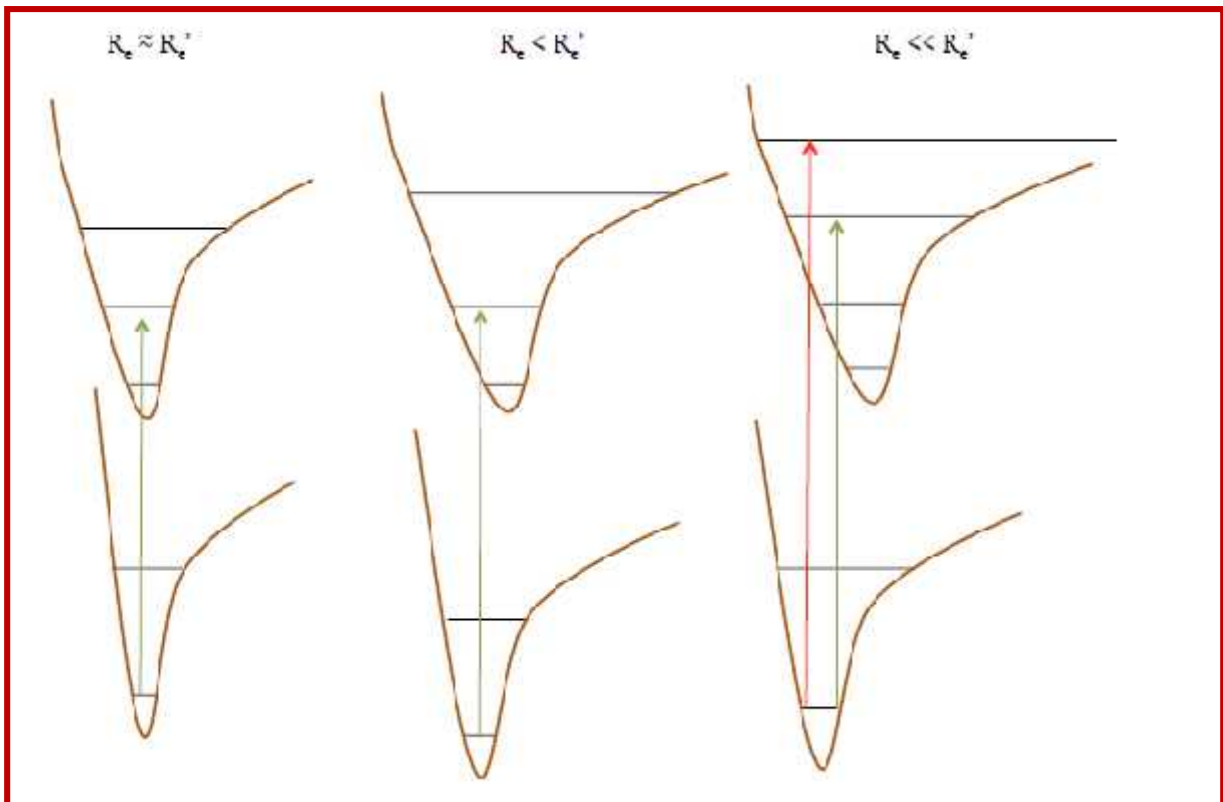


Figure 5. Variation du rayon d'équilibre au cours des transitions électroniques

Bibliographie

- [1] C- J. Ducauze, A-B. Guffroyet ,D .N. Rutledge, Spectroscopie Moléculaire,(2009).
- [2] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure vol. **1**, VNR New York (1950).
- [3] H. Lefebvre-Brion and R.W. Field, ‘The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules’, Elsevier, (2004).
- [4] D. Papousek et M.R. Aliev, "Molecular Vibrational-Rotational Spectra", Eds. Elsevier (1982).
- [5] G .Faure “ *Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques*” Thèse Doctorat (1997).
- [6] R. Taieb, A. Dubois, ’’*Spectroscopie d’absorption et d’émission*’ ’ENS France, février (2013)

Theoretical study of selenium and tellurium impurities in $(\text{ZnO})_6$ clusters using DFT and TDDFT

Nour El Houda Bensiradj¹ | Amar Saal² | Azeddine Dekhira³ | Ourida Ouamerli³

¹Laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle et Photonique, Faculté de chimie, USTHB BP32, 16111 El Alia. Ecole Normale Supérieure des Enseignants, Kouba, Algiers, Algeria

²Laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle et Photonique, Faculté de chimie, USTHB BP32, 16111 El Alia, Algiers. Université Mouloud Maamri Tizi-Ouzou, 15000, Algeria

³Laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle, et Photonique, Faculté de chimie, USTHB BP32, 16111 El Alia, Algiers, Algeria

Correspondence

Nour El Houda Bensiradj, Laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle et Photonique, Faculté de chimie, Ecole Normale Supérieure des Enseignants, USTHB BP32, 16111 El Alia, Algiers, Kouba 16050, Algeria
Email: nourelhouda.bensiradj@gmail.com

Abstract

Zinc oxide (ZnO) nanostructures have attracted much interest due to their potential applications in various fields including optoelectronics, glass industries, and solar cells. These compounds hold the promise of creating new materials that can advance energy technologies. In this work, a series of $(\text{ZnO})_6$ clusters with selenium and tellurium applied as substitutional impurities has been studied. The investigated structures have been produced through the doping of $(\text{ZnO})_6$ clusters by replacing an oxygen atom with a selenium or a tellurium atom at each time. The ground state geometric parameters of $(\text{ZnO})_6$ structures, containing selenium or tellurium atoms as substitutional impurities, were calculated using density functional theory (DFT) with B3LYP and LanL2DZ basis set. Excited state energies and absorption wavelengths were computed using time-dependent-DFT (TDDFT). For the calculation of emission wavelengths, Hartree-Fock configuration interaction singles (HF/CIS) has been used in order to perform the excited state geometry optimization. This work led to some important results that can be helpful for developing novel THz sensitive materials and imaging detectors that may be an alternative to x-rays detectors for radiology as well as for the development of solar cells and electroluminescent diodes. Zinc oxide (ZnO) nanostructures have attracted growing interest due to their potential applications in many technological fields, including optoelectronics, the glass industry, and energy. The presence of impurities, in particular selenium and tellurium, in ZnO-based clusters can affect their structural and spectroscopic properties. Some of these doped nanostructures have favorable Terahertz emission characteristics that make them good candidates for applications in biology and medicine.

KEYWORDS

clusters $(\text{ZnO})_6$, DFT, TDDFT, THz, solar cells

1 | INTRODUCTION

Among available renewable energy sources, solar energy is the most promising and sustainable alternative. In the past few years, several photovoltaic devices have been developed; particularly those based on II–VI semiconductor nanostructures.^[1]

Nanostructured metal oxides based on II–VI semiconductors, have recently attracted much attention due to their interesting properties such as nanomorphology, functionality, biocompatibility, nontoxicity, and catalytic activity as well as their potential applications in many fields.^[2,3] Zinc oxide (ZnO) is one of these interesting metal oxide-based semiconductors. As a biocompatible and biosafe material, it is very suitable for sensor/transducer applications.^[4] ZnO is a widely studied material due to its large band gap (3.3 eV), big exciton binding energy (60 meV), and

low lasing threshold. These properties make it a multifunctional material in many technological applications.^[5,6] A significant effort has been devoted to the investigation of ZnO as a suitable semiconductor for UV light emitting diodes,^[7] biomedical applications,^[8] transparent conductive electrodes,^[9] solar devices,^[10,11] and photo catalysis.^[12]

ZnO nanomaterials have been receiving a lot of attention as materials of choice for therapeutic applications.^[13] Several works related to ZnO nanomaterials have been reported focusing on atomic and electronic structures that characterizing bulks or nanoforms.^[14–20] Doping is a process in which an impurity is introduced into an extremely pure material with the intention of modifying its electrical properties; such process has been successfully used to alter the electronic properties of ZnO.^[21–26] In our case, selenium and tellurium have been chosen as dopants to replace oxygen atoms, in order to alter electrical and optical

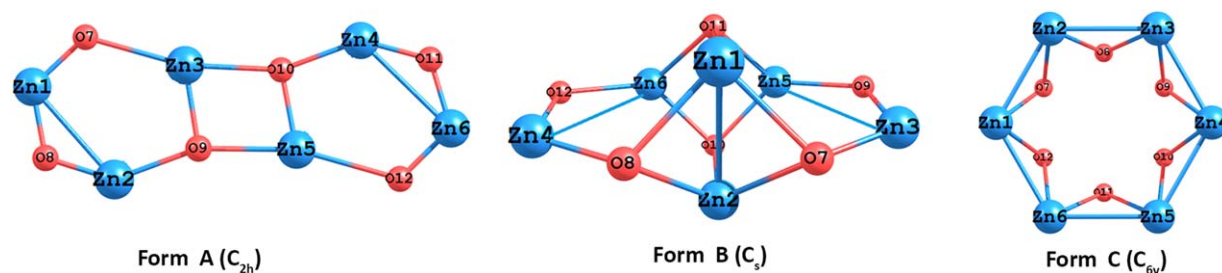


FIGURE 1 The geometries of pure $(ZnO)_6$

properties of ZnO. Three structures of $(ZnO)_6$ clusters, with different symmetries, have been selected, one is planar with the point group symmetry C_{2h} (form A), another is three dimensional (3D) with the point group symmetry C_s (form B), whereas the third is characterized by the point group symmetry C_{6v} (form C).

The growing interest in investigating the properties of the compounds formed by zinc with selenium or tellurium, such as structural, optical, and magneto-optical properties, is due to the numerous applications offered by that compounds in optoelectronic devices (visual displays, high-density optical memories, transparent conductors, solid-state laser components, and photo-detectors),^[27] in the development high efficient and low cost solar cells,^[28–30] in the detection of terahertz radiation,^[31] as well as many other applications in medicine, security, and environment.^[32]

ZnSe and ZnTe exhibit band gap narrowing with respect to the pure ZnO, but its valence and conduction bands are staggeredly aligned relatively to those of ZnO. The photoresponse of ZnO is limited to the UV light due to its large band gap (3.3 eV), which only covers ~4% of the total solar spectrum. The doping with Se and Te leads to direct band gaps of 2.7 and 2.26 eV, respectively, at 300 K, and expands considerably the photoresponse range of ZnO.

Moreover, substituting O site with chalcogenide elements of lesser electro negativity such as Se and Te is a promising approach to overcome certain doping difficulties.^[33] This type of anion substitution shifts the top of the valence band up in energy toward the vacuum level and thus lowers the ionization energy gaps of deep acceptor dopants.

In our work, we have calculated, within the framework of density functional theory (DFT), the structural and energetic properties of $(ZnO)_6$ clusters in the pure and doped forms. Selenium and tellurium were used as dopants. The excited states, the energy gap, and oscillator strength were computed by time-dependent DFT (TDDFT). The characteristics of emission and absorption spectra as well as the observed transitions have been represented.

Our results reveal that the forms A and C showed, in average, higher excitation energies and shorter wave lengths compared to the form B. The absorption as well as the emission of the three forms with selenium and tellurium substitution are in the visible region of the spectrum, which makes them good alternatives to materials currently used in the production of solar cells. These results are in good agreement with the experimental data, particularly for structures with substitution at O(8) for the form A, which emit in the blue and in the green for the

substituents selenium and tellurium, respectively. For the form B, the best agreement with experimental data are obtained for the structures with substitution at O(12) for selenium and at O(7) for tellurium.

The emission spectrum, for the form C, is in good agreement with experimental data for the same two substituents as well.

Moreover, the clusters studied emit radiation in the infrared region, which makes them useful in a wide range of research fields including chemical and biological detections. The largest wavelength values are observed for the form B, with the tellurium substituent.

2 | THEORY AND COMPUTATIONAL DETAILS

Geometric parameters and vibrational frequency analysis calculations were performed at DFT level of theory using B3LYP, which includes the interchange hybrid functional from Becke^[34] in combination with the three-parameter correlation functional by Lee–Yang–Parr,^[35] and relativistic effective core potential basis set of double zeta quality, LanI2dz,^[36] as implemented in Gaussian 03 program.^[37] In this paper, the labels form A, form B, and form C represent the optimized geometries of pure $(ZnO)_6$ structures with different symmetries. The substitutional impurities were added by replacing one oxygen atom with selenium atom in different locations within each structure, and redoing the same operation using tellurium. The constraint of symmetry has been taken into account during the whole substitution operation.

The absorption spectrum was obtained using the TD-DFT.^[38] The optimization of the first excited state was calculated using Hartree–Fock configuration interaction singles (CIS) method.^[39] The structures were checked by frequency calculations in order to confirm that did not present imaginary frequencies. Based on the optimized structure of the first excited state, the emission spectrum was calculated by using TDDFT as implemented in Gaussian 03 program.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Bond length and angles molecular geometries

Figure 1 shows the geometries of $(ZnO)_6$ in their pure forms, whereas the Figure 2 shows the structures with substitution.

The calculated energy values show that the cluster form A in its purest state (−845.1393 a.u.) is more stable than the other two forms (−845.1351 a.u. for the form C and −845.1206 a.u. for the form B).

TABLE 1 Geometric parameters of the three forms of clusters (ground state)

Parameters	Form A				Form B				Form C	
	Pure (C _{2h})	O(8)	O(10)	O(12)	Pure (C _s)	O(7)	O(10)	O(12)	Pure (C _{6v})	O(7)
Bond length (Å°)										
Zn(1)-Zn(2)	2.837	3.035 ^a	2.836 ^a	2.849 ^a	2.595	2.709 ^a	2.617 [*]	2.611 ^a	2.493	3.08 ^a
		3.096 ^b	2.833 ^b	2.847 ^b		2.734 ^{**}	2.628 ^b	2.612 ^b		3.18 ^b
Zn(1)-O(7)	1.839	1.826 ^a	1.838 ^a	1.842 ^a	2.022	2.683 ^a	2.007 ^a	2.021	1.814	2.404 ^a
		1.826 ^b	1.837 ^b	1.841 ^b		2.874 ^b	2.004 ^b	2.022 ^b		2.589 ^b
Zn(2)-O(8)	1.853	2.418 ^a	1.849 ^a	1.852 ^a	2.023	2.019 ^a	2.015 ^a	2.015 ^a	1.815	1.807 ^a
		2.599 ^b	1.849 ^b	1.852 ^b		2.022 ^b	2.015 ^b	2.013 ^b		1.808 ^b
Zn(3)-O(9)	2.087	2.075 ^a	2.049 ^a	2.075 ^a	1.845	1.831 ^a	1.843 ^a	1.844 ^a	1.814	1.806 ^a
		2.069 ^b	2.05 ^b	2.075 ^b		1.83 ^b	1.842 ^b	1.843 ^b		1.808 ^b
Zn(5)-O(10)	2.086	2.088 ^a	2.831 ^a	2.041 ^a	1.845	2.029 ^a	2.697 ^a	2.039 ^a	1.814	1.807 ^a
		2.086 ^b	3.05 ^b	2.038 ^b		2.027 ^b	2.894 ^b	2.038 ^b		1.808 ^b
Zn(6)-O(12)	1.840	1.839 ^a	1.836 ^a	2.407 ^a	1.925	1.921 ^a	1.913 ^a	2.536 ^a	1.815	1.807 ^a
		1.839 ^b	1.834 ^b	2.588 ^b		1.92 ^b	1.912 ^b	2.723 ^b		1.808 ^b
Bond angles (°)										
O(7)-Zn(1) - Zn(2)	99.6	94.2 ^a	96.7 ^a	99.6 ^a	50.1	47.9 ^a	49.5 ^a	49.8 ^a	24.2	43.6 ^a
		93.1 ^b	96.4 ^b	99.0 ^a		47.5 ^b	49.3 ^b	49.8 ^b		46.2 ^b
Zn(1) -Zn(2) -O(8)	40.6	51.9 ^a	40.9 ^a	40.5 ^a	50.1	59.7 ^a	49.3 ^a	49.6 ^a	144.4	130.5 ^a
		54.2 ^b	40.9 ^b	40.5 ^b		61.6 ^b	48.9 ^b	49.5 ^b		132.8 ^b
O(7)-Zn(3) - O(9)	117.5	116.3 ^a	117.1 ^a	118.8 ^a	123.4	120.8 ^a	126.4 ^a	123.6 ^a	168.3	169.7 ^a
		116.8 ^b	116.6 ^b	118.6 ^b		121.3 ^b	127.3 ^b	124.0 ^b		170.2 ^b
Zn(5) -O(10) -Zn(4)	111.7	110.9 ^a	85.9 ^a	114.0 ^a	88.7	88.8 ^a	69.5 ^a	88.9 ^a	131.7	127.3 ^a
		110.7 ^b	82.9 ^b	114.6 ^b		88.8 ^b	65.3 ^b	88.9 ^b		128.9 ^b
O(9)-Zn(5) - O(10)	87.3	87.3 ^a	88.7 ^a	87.7 ^a	129.8	130.4 ^a	125.6 ^a	128.9 ^a	168.3	166.9 ^a
		87.4 ^b	89.1 ^b	87.8 ^b		130.4 ^b	124.5 ^b	128.8 ^b		166.8 ^b
O(11)-Zn(6) -O(12)	139.6	138.6 ^a	143.4 ^a	144.7 ^a	129.7	130.7 ^a	127.8 ^a	134.3 ^a	168.3	169.7 ^a
		138.7 ^b	144.6 ^b	145.0 ^b		131.4 ^b	127.3 ^b	134.9 ^b		170.2 ^b
Dihedral angles(°)										
Zn(3)-O(7)-O(8)-Zn(4)	-	-	-	-	0.1	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	-	-
						0.0 ^b	0.0 ^b	0.0 ^b		
O(11)-Zn(1)-Zn(2)-O(10)	-	-	-	-	0.0	0.0 ^a	0.0 ^a	0.0 ^a	-	-
						0.0 ^b	0.0 ^b	0.0 ^b		
O(12)-Zn(6)-O(11)-Zn(5)	-	-	-	-	166.0	167.8 ^a	164.6 ^a	-179.8 ^a	-	-
						167.7 ^b	164.4 ^b	-176.7 ^b		

^aSubstitution with Selenium.^bSubstitution with Tellurium.

The geometric parameters for the ground state of pure forms as well as the geometric parameters for the first excited state of structures with substitution by selenium and by tellurium are shown in Tables 1 and 2, respectively.

3.2 | Cluster form a

The substitution of oxygen by selenium or tellurium in a cluster form A causes elongation of bond lengths, especially for those formed by the substituents. This is valid for both ground and excited states. By apply-

ing substitution, The bond length Zn(1)-Zn(2) increased in size. For the ground and the excited states, the bigger difference in bond length, as compared to the pure form, was observed for the structure in which a substituent (Se or Te) replaced O(8). The bigger difference between the substituted structures and the pure form in bond length was observed at Zn(5)-O(10) for the ground state and at O(10) for the excited state. We also noticed that the majority of bond lengths decreased when moving from the ground state to the excited state.

Concerning the bond angles, the bigger difference between the ground state and the excited state was observed at angle O(11)-Zn(6)-O

TABLE 2 Geometric parameters of the three forms of clusters (excited state)

Parameters	Form A				Form B				Form C	
	Pure (C _{2h})	O(8)	O(10)	O(12)	Pure (C _s)	O(7)	O(10)	O(12)	Pure (C _{6v})	O(7)
Bond length (Å°)										
Zn(1)-Zn(2)	2.869	3.020 ^a	2.86 ^a	2.908 ^a	2.617	2.762 ^a	2.716 ^a	2.628 ^a	3.31	3.39 ^a
		3.36 ^b	2.765 ^b	2.873 ^b		2.785 ^b	2.731 ^b	2.626 ^b		3.411 ^b
Zn(1)-O(7)	1.804	1.786 ^a	1.92 ^a	1.807 ^a	1.987	2.639 ^a	1.945 ^a	1.988 ^a	1.78	2.59 ^a
		1.805 ^b	1.802 ^b	1.805 ^b		2.829 ^b	1.926 ^b	1.994 ^b		2.652 ^b
Zn(2)-O(8)	1.811	2.389 ^a	1.93 ^a	1.812 ^a	1.989	1.987 ^a	2.027 ^a	1.989 ^a	1.781	1.811 ^a
		2.583 ^b	1.810 ^b	1.813 ^b		1.988 ^b	2.033 ^b	2.003 ^b		1.810 ^b
Zn(3)-O(9)	2.187	2.218 ^a	2.153 ^a	2.136 ^a	1.8	1.788 ^a	1.815 ^a	2.041 ^a	1.781	1.779 ^a
		2.039 ^b	2.111 ^b	2.124 ^b		1.787 ^b	1.806 ^b	1.799 ^b		1.801 ^b
Zn(5)-O(10)	1.996	2.082 ^a	3.63 ^a	1.955 ^a	1.8	2.009 ^a	2.797 ^a	1.985 ^a	1.781	1.778 ^a
		2.099 ^b	3.752 ^b	1.993 ^b		2.009 ^b	2.804 ^b	2.010 ^b		1.773 ^b
Zn(6)-O(12)	2.104	1.952 ^a	1.807 ^a	2.583 ^a	1.972	1.971 ^a	1.837 ^a	2.501 ^a	1.78	1.78 ^a
		1.804 ^b	1.798 ^b	3.119 ^b		1.973 ^b	1.812 ^b	2.726 ^b		1.785 ^b
Bond angles (°)										
O(7)-Zn(1) - Zn(2)	92.8	84.6 ^a	81.5 ^a	94.5 ^a	47.3	45.9 ^a	48.1 ^a	48.6 ^a	35.8	41.7 ^a
		70.2 ^b	77.8 ^b	93.4 ^b		45.5 ^b	48.0 ^b	48.8 ^b		43.0 ^b
Zn(1) -Zn(2) -O(8)	58.7	51.3 ^a	48.0 ^a	46.1 ^a	47.3	58.5 ^a	45.6 ^a	48.7 ^a	142.7	128.8 ^a
		48.5 ^b	41.3 ^b	38.3 ^b		60.5 ^b	45.5 ^b	49.0 ^b		127.7 ^b
O(7)-Zn(3) - O(9)	111.6	106.9 ^a	86.7 ^a	114.3 ^a	127.4	88.9 ^a	126.6 ^a	89.6 ^a	167.1	168.3 ^a
		106.7 ^b	103.7 ^b	113.2 ^b		89.0 ^b	125.0 ^b	123.8 ^b		170.8 ^b
Zn(5) -O(10) -Zn(4)	117.5	88.7 ^a	65.3 ^a	113.4 ^a	93.5	90.1 ^a	72.4 ^a	90.1 ^a	135.6	134.2 ^a
		111.2 ^b	102.5 ^b	113.5 ^b		90.1 ^b	54.3 ^b	90.3 ^b		135.6 ^b
O(9)-Zn(5) - O(10)	92.1	91.2 ^a	81.9 ^a	92.8 ^a	130.4	135.5 ^a	115.7 ^a	135.6 ^a	167.1	165.3 ^a
		87.4 ^b	82.3 ^b	90.5 ^b		135.4 ^b	114.6 ^b	123.5 ^b		165.9 ^b
O(11)-Zn(6) -O(12)	99.0	80.9 ^a	143.4 ^a	94.7 ^a	130.5	125.8 ^a	131.7 ^a	129.7 ^a	167.1	167.9 ^a
		132.9 ^b	161.9 ^b	103.6 ^b		126.4 ^b	134.9 ^b	137.1 ^b		168.2 ^b
Dihedral angles (°)										
Zn(3)-O(7)-O(8)-Zn(4)	-	-	-	-	0.0	-180 ^a	0.0 ^a	-179.9 ^a	-	-
						180 ^b	-0.2 ^b	179.9 ^b		
O(11)-Zn(1)-Zn(2)-O(10)	-	-	-	-	0.0	0.0 ^a	-0.0 ^a	0.0 ^a	-	-
						0.0 ^b	0.31 ^b	0.0 ^b		
O(12)-Zn(6)-O(11)-Zn(5)	-	-	-	-	-180	-175.6 ^a	152.9 ^a	161.9 ^a	-	-
						175.7 ^b	141.6 ^b	-158.7 ^b		

^aSubstitution with Selenium.^bSubstitution with Tellurium.

(12) in the pure form and in the cases when selenium replaced O(8) and O(12) and also when tellurium replaced O(12).

The ground state values showed that bond angles in substituted structures are often bigger than those of the structures in pure form.

When comparing the excited state values for the pure form structure and the one containing a substituent (selenium or tellurium), we noticed that all the bond angles for the substituted clusters decrease except for O(7)-Zn(1)-Zn(2) and O(7)-Zn(3)-O(9) which are bigger for structure with substitution at O(12). The same observation was noted

for the bond angle O(11)-Zn(6)-O(12) when substitution took place at O(8) and O(10) positions.

We observed a large difference between the selenium-substituted and tellurium-substituted structures for the excited state at the following bond angles: Zn(5)-O(10)-Zn(4) (for the positions O(8) and O(10)) and O(11)-Zn(6)-O(12) (for all positions).

The cluster form A is planar. The values of dihedral angles are not included since there were no changes after performing the substitution.

3.3 | Cluster form B

When moving from the ground state to the excited state in the pure form of the cluster labeled form B, a decrease in all bond lengths was observed except for Zn(1)-Zn(2) and Zn(6)-O(12). As for the substituted structures, the majority of bond lengths increased.

For the two substituents, bond lengths with the bigger difference between substituted structure and structure in its pure form correspond to the bond length Zn(5)-O(10) at clusters with substitution at O(10). This is true for both ground state and excited state. Bond lengths of the structures with substitution at O(12) were the least affected, when applying the substitution.

Concerning bond angles, the results issued from our calculations showed that the angles of types Zn-Se-Zn and Zn-Te-Zn decreased in size significantly at both their ground state and excited state. When moving from the ground state to the excited state in the pure form, we generally observed an increasing in bond angles. However, in the case of structures containing selenium or tellurium, the bond angles, excluding Zn(5)-O(10)-Zn(4), decreased when substitution took place at any position. This is the case for O(9)-Zn(5)-O(10) when replacing O(7) and O(12) and for O(11)-Zn(6)-O(12) with substitution at O(10).

Dihedral angles have been presented only for the cluster of the form B because of its three dimensional (3D) structure which makes clear the concept of planarity as well as its variation.

The planarity was observed for the angles Zn(3)-O(7)-O(8)-Zn(4) and O(11)-Zn(1)-Zn(2)-O(10) for structures in the pure form and also for the structures with substitution at different positions. Geometries of structures with substitution at O(12) are closer to planarity. However, it is clear that substitution had no significant effect on that property. This is valid for both ground state and excited state.

Unlike the structures of forms A and form C, the form B is not planar despite the presence of dihedral angles that equal to 0° . When the substitution take effect, some dihedral angles such as Zn(3)-O(7)-O(8)-Zn(4) = 0° and O(12)-Zn(6)-O(11)-Zn(5) = -179.8° (see the Table 1) go close to planarity.

Generally and unlike the case of conjugated organic molecules where the planarity plays a considerable role, it showed no important effects on the absorption and emission of the clusters investigated in the present work.

3.4 | Cluster form C

By analyzing the results obtained for the pure states, we clearly perceived that bond lengths of form C were shorter than those of the other forms. It has been observed as well that all bond lengths, except for Zn(1)-Zn(2), decreased when passing from the ground state to the excited state.

When performing substitution with any of the two substituents, a large elongation in the bond length Zn(1)-Zn(2) was noticed. Moreover, We observed an increase in bond lengths for structures with substitution in both excited state and ground state, although the excited state gave higher bond lengths.

Concerning the bond angles, we noticed that the ground state generally exhibits larger bond angles than those of the excited state. An exception was occurred at the angles O(7)-Zn(1)-Zn(2) and O(9)-Zn(5)-O(10), where the opposite was the case. Substitution increased the bond angles O(7)-Zn(1)-Zn(2), O(7)-Zn(3)-O(9) and O(11)-Zn(6)-O(12) whereas, the other angles showed a slight narrowing. These findings are true for both ground state and excited state.

The cluster form C is also planar. Therefore, no need for the values of dihedral angles to be included since there were no changes after performing the substitution.

For all cases (form A, form B, and form C), the bond lengths Zn-Se and Zn-Te are bigger than Zn-O bond length, which corresponds well with reference data related to Zn-O, Zn-Se and Zn-Te bond lengths and with results reported in previous studies.^[40-44] Considering the obtained geometric parameters, form A showed better agreement with experimental data than the other forms.

4 | ABSORPTION AND EMISSION SPECTRA

Wave length, oscillator strengths, spectral transitions and excitation energies values corresponding to absorption and emission spectra for the three forms of clusters are presented in the Table 3.

Analyzing wavelengths for form A, allowed us to note that structures with substitution by selenium and tellurium at O(12) present bigger values for absorption wavelengths than those of pure form (ZnO)₆. Clusters with substitution by selenium at O(12) had a wavelength of 511.17 nm while clusters with substitution by tellurium had a wavelength of 554.26 nm. These values are in the green region and are attributed to the transition HOMO→LUMO.

For clusters with substitution at O(8), we observed a small increase in the wavelength size compared to the pure form when substituent is selenium. The value is 412.36 nm in violet region which corresponds to the transition HOMO-2→LUMO. The substitution by tellurium led to smaller wavelength of 394.50 nm in violet region which corresponds to the transition HOMO→LUMO. Structures with substitution at O(10) had wavelength in the violet with a value of 417.75 nm when substituent is selenium and 417.21 nm when substituent is tellurium with transition at HOMO-1→LUMO.

The structure with substitution at O(8) and O(10) had a higher gap energy compared to the structure with substitution at O(12). A decrease in the oscillator strength occurred while moving from structure with substitution at O(10) to the structure with substitution at O(8) and to the structure with substitution at O(12) for the two substituents selenium and tellurium.

The absorption spectra for the form A with substitution by selenium and tellurium are shown in the Figure 3.

Wave length values corresponding to emission spectrum of all structures with substitution by selenium and tellurium are smaller than those of pure form (ZnO)₆. For the structures with substitution by selenium at O(12) and O(10), the values of wavelengths are in the green region. Structures with substitution at O(10) present a bigger emission wavelength value (547.46 nm) with smaller excitation

TABLE 3 Absorption and emission data – Wavelength (λ , nm), Excitation Energy (ΔE , eV), oscillator strength (f), and Contributing transition (Form A, Form B, and Form C)

X	Substituent Location	Absorption					Emission				
		λ_{\max}	ΔE	f	Transition	λ_{\max}	ΔE	f	Transition		
Form A	Se	O(8)	412.36	3	0.04	H-2->L (0.67)	437.22	2.83	0.06	H-2 > L (0.70)	
		O(10)	417.75	2.97	0.05	H-1->L (0.59)	547.46	2.26	0.13	H-6 -> L (0.57)	
		O(12)	511.17	2.43	0.003	H->L (0.67)	522.84	2.37	0.01	H-3 -> L (0.53)	
	Te	O(8)	394.50	3.14	0.008	H->L (0.31)	522.69	2.37	0.05	H-2 -> L (0.51)	
		O(10)	417.21	2.97	0.054	H-1->L (0.63)	564.78	2.19	0.007	H-2 -> L (0.7)	
		O(12)	554.26	2.24	0.003	H->L (0.68)	573.8	2.16	0.11	H-1->L+1 (0.69)	
Form B	Se	O(7)	553.39	2.24	0.0121	H->L (0.69)	591.63	2.09	0.01	H-4 -> L (0.7)	
		O(10)	587.59	2.11	0.0212	H-2>L (0.70)	805.58	1.54	0.004	H-1 -> L+1 (0.53)	
		O(12)	554.81	2.23	0.0394	H-2>L (0.67)	650.67	1.91	0.041	H-2 -> L (0.63)	
	Te	O(7)	539.91	2.29	0.0096	H->L (0.69)	794.4	1.57	0.003	H-1 -> L +1(0.64)	
		O(10)	580.21	2.14	0.0211	H - 1 ->L (0.70)	797.28	1.56	0.02	H-6 -> L (0.44)	
		O(12)	558.76	2.22	0.0413	H - 1 ->L (0.68)	667.87	2.31	0.02	H-2 -> L (0.45)	
Form C	Se	O(7)	397.08	3.12	0.006	H ->L (0.65)	477.17	2.59	0.009	H -> L (0.69)	
	Te	O(7)	422.28	2.94	0.007	H ->L (0.67)	532.73	2.33	0.02	H-1 -> L (0.70)	

λ_{\max} pure form A (abs) = 412.9 nm.

λ_{\max} pure form B (abs) = 511.3 nm.

λ_{\max} pure form C (abs) = 371.62 nm.

λ_{\max} pure form A (emiss) = 581.3 nm.

λ_{\max} pure form B (emiss) = 579.7 nm.

λ_{\max} pure form C (emiss) = 427.6 nm.

energies attributed to a deep transition HOMO-6 \rightarrow LUMO. The emission wavelength of structures with substitution at O(12) is 522,84 nm which corresponds to the transitions HOMO-3 \rightarrow LUMO and HOMO-4 \rightarrow LUMO. Structures with substitutions at O(8) had a small emission wave length value (437.22 nm) comparing to the other structures. That emission is in the blue region with the transition HOMO-2 \rightarrow LUMO. For the case of tellurium, the structures with substitution at O(8) had an emission wavelength value of 522.69 nm in the green region which is in good agreement with experimental results.^[45,46] It is attributed to the transitions HOMO-2 \rightarrow LUMO and HOMO-4 \rightarrow LUMO. For structure with substitution at O(10), the emission wave length is 564.78 nm in

the yellow region and attributed to the transition HOMO-2 \rightarrow LUMO. The structure with substitution at O (12) had a bigger emission wave length value compared to other structures with a value of 573.8 nm in the yellow region and a transition at HOMO-1 \rightarrow LUMO. Moreover, the structures with substitution by selenium at O(10) and tellurium at O(12) had the largest value of oscillator strength. The emission spectra for the form A substituted by selenium and tellurium are shown in Figure 4.

By analyzing the emission curves for substituted clusters represented in this figure, we confirmed the existence of wavelengths in the infrared region. This is an important finding, since it extends the application fields of our materials to include applications in medical,

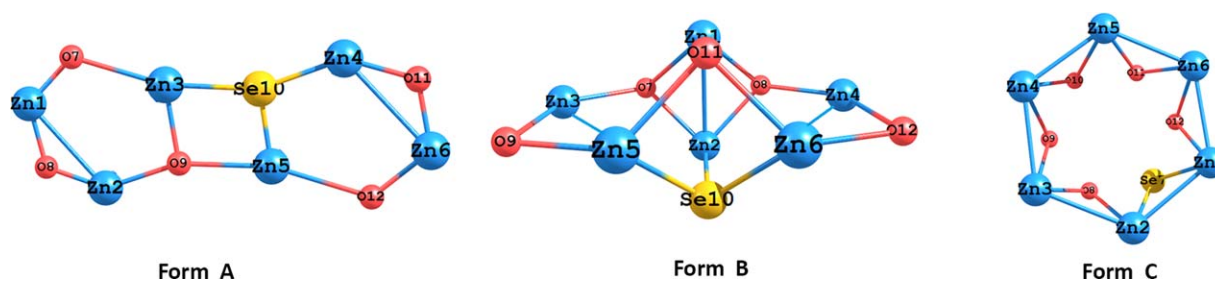


FIGURE 2 The structures with substitution

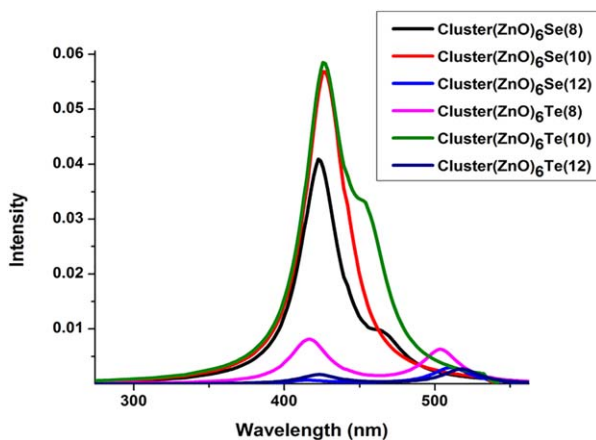


FIGURE 3 Absorption spectra for the substituted clusters (Form A)

biological and industrial research, radar, space science, and so on.^[47] Such nanoclusters can be employed to produce optical devices and radiation detection components.

For the form B, our results indicate that all structures with substitution by selenium and tellurium have large absorption wavelength and smaller energy of excitation as compared with those of the pure form. The structures with substitution at O(7) and O(12) by selenium and tellurium absorb in the green region of the spectrum the same as for the pure form (see Table 3). For the structure with substitution at O(10) by selenium and tellurium the absorption wavelengths are in the orange region. The greatest value of the oscillator strength is attributed to the cluster with substitution by selenium and tellurium at O(12). The absorption spectra for the form B substituted by selenium and tellurium are shown in the Figure 5.

For emission calculations, the substitution of O(7) by selenium made the resulting clusters emit in the orange region of the visible spectrum with the transition HOMO-4→LUMO. Meanwhile, structure with substitution at O(10) emits in the red and the corresponding emission transitions are HOMO-1→LUMO + 1 and HOMO-2→LUMO + 1. For the structure with substitution at O (12), the emission wavelength

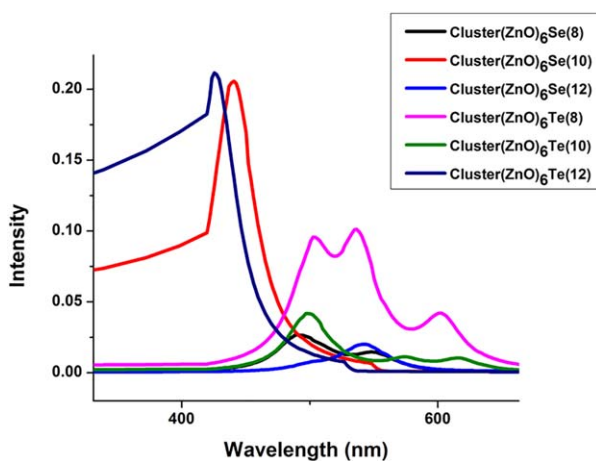


FIGURE 4 Emission spectra for the substituted clusters (Form A)

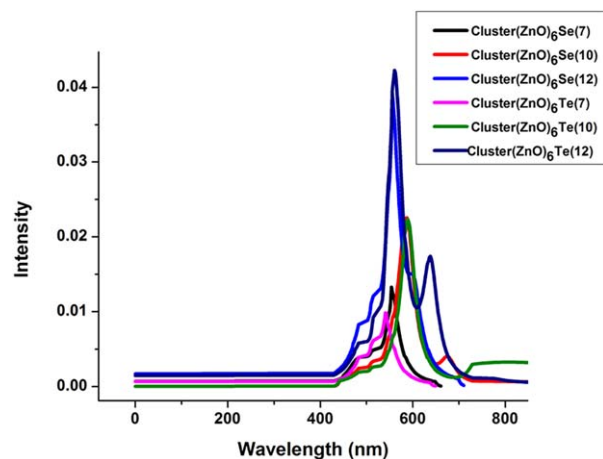


FIGURE 5 Absorption spectra for the substituted clusters (Form B)

is in the red region with the transition HOMO-2 →LUMO. As for the pure form, it emits in yellow region.

On the other hand, by using tellurium as substituent, structures with substitution at O(7) emit in the red with a wavelength of 794.4 nm and transition HOMO-1→LUMO + 1. The structure with substitution at O(10) emits also in the red region with deep transition at HOMO-6→LUMO (contribution of 0.45) and transition at HOMO-2 →LUMO + 1 (contribution of 0.35). The comparison revealed that the clusters with substitution at O(10) present the bigger emission wavelength value. The structure with substitution at O(12) emits also in the red region with the transitions HOMO-2 →LUMO and HOMO→LUMO.

The largest value of oscillator strength is attributed to the structure with substitution at O(12) by selenium as well as to the structure with substitution at O(10) by tellurium.

The emission spectra for the form B substituted by selenium and tellurium are presented in Figure 6.

The emission curves indicate that the substituted clusters can also emit in the infrared, which make them useful in a wide range of research fields such as chemical and biological detections and identifications.^[48]

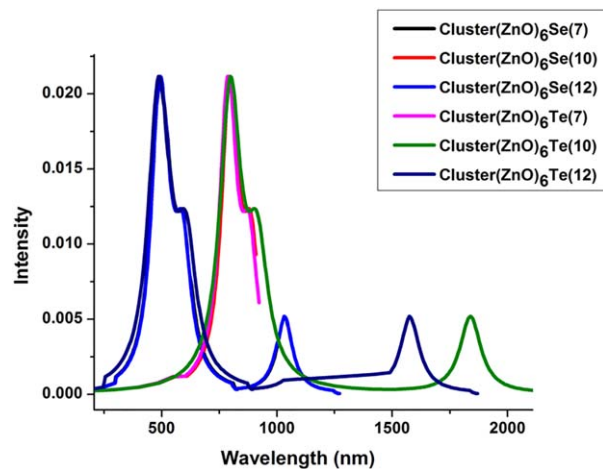


FIGURE 6 Emission spectra for the substituted clusters (Form B)

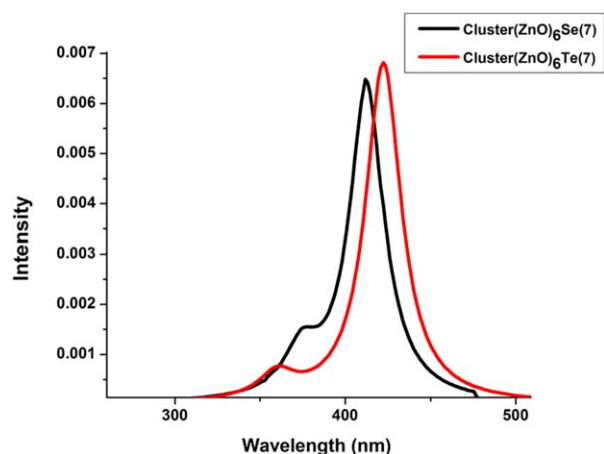


FIGURE 7 Absorption spectra for the substituted clusters (Form C)

For the form C, structures with substitution by selenium and tellurium had a bigger absorption wavelength value if compared to the pure form. Same as the latter, these clusters absorb in the violet region, with transition at HOMO \rightarrow LUMO. The absorption spectra for the clusters substituted by selenium and tellurium of the form C are shown in the Figure 7.

The emission of the cluster with substitution by selenium is in the blue region of the spectrum and in the green region for the cluster with substitution by tellurium. The corresponding emission transitions are HOMO \rightarrow LUMO and HOMO-1 \rightarrow LUMO. The pure form emits in the violet region.

The emission spectra for the substituted clusters of the form C are shown in the Figure 8.

It is clear that the form C does not present big wavelength values as the other forms do, but it provides higher excitation energies.

Generally, the changes in bond lengths clearly affect structural and energetic properties of the three forms investigated, namely the total energies, the dipole moments, and the stability of the concerned nanoclusters. We noted that the form B is the most affected by the substitution.

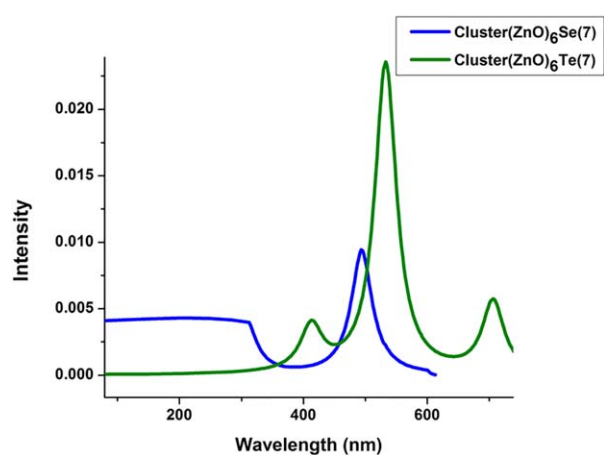


FIGURE 8 Emission spectra for the substituted clusters (Form C)

Our results show that the total energies of the pure clusters are different from the total energies of the substituted clusters. For the form A, the energy of the pure structure is -845.1393 a.u. whereas, the ones of Se and Te-substituted structures at O(8) for instance, are -779.1928 and -778.1751 a.u., respectively. The energy of pure cluster of the form B is 845.1206 a.u. whereas, the values of the Se and Te-doped cluster at O(7) are -779.1575 and -777.9807 a.u., respectively. The substituted clusters of the form C characterized by the value of energy -779.1733 a.u. using selenium as substituent and -777.9995 a.u. using tellurium. The above comparison indicates that the pure forms are more stable with respect to the forms with substitution. Therefore, the doped forms are easily excitable and well responsive to light.

Regarding the dipole moment property, the form A in pure state is apolar and becomes polar after realizing the substitution. Larger values of the dipole moment are recorded when substituting the oxygen atom of the position O(10) by selenium (1.51 debye) then by tellurium (1.36 debye).

Initially, the form B is polar (6.79 debye) and the substitution increases the dipole moment when replacing the oxygen of O(12) by selenium (7.59 debye) and by tellurium (7.19 debye). The substitution also decreases the dipole moment when replacing the oxygen of the position O(7) and the position O(10) by substituents. The values of the dipole moment when the substituent is selenium, are 5.07 and 6.67 debye, respectively and the values are 5.32 and 6.16 debye, respectively when the substituent is tellurium.

The form C is also apolar initially, and the substitution at an oxygen position led to a slight increase in dipole moment. The value is 0.80 debye when the substituent is selenium and 0.20 debye for the tellurium.

Using selenium and tellurium as dopants for the clusters $(\text{ZnO})_6$ provides clear advantages over the other elements reported in the literature, such as the ability to absorb visible light which is suitable for solar energy systems. The produced nanoclusters emit generally in the visible range and extend to the near infrared as well, which is convenient for medical and biological applications.

In order to support our choice of using Se and Te, we have performed a comparison with results from a previous study using sulfur as a dopant.^[26] The results show that the absorption in the visible range, for the structures using Se and Te, is stronger with respect to the structures with sulfur substitution. For instance when substituent is selenium, the form A with substitution at O(8) and O(12) gives the wavelengths 412.3 and 511.17 nm, respectively, whereas, the wavelengths of the same structure with sulfur as substituent are 411.7 and 414.2 nm, respectively. The form A also emits in the blue and the green ranges.

For the form B, the structures with substitution by selenium and by tellurium at any oxygen position show higher absorption wavelength values with respect to the structures with sulfur substitution. For example, the substitution by Se then by Te elements at O(10) led to the wavelength values $\lambda = 587.59$ and $\lambda = 580.21$ nm, respectively, whereas the substitution of the same position by the sulfur gave the

value $\lambda = 498.4$ nm. The results of emission spectra of the form B shows that the extension from the visible toward the near infrared, for the case of the nanoclusters doped with Se or Te, is more important than the one of sulfur-doped structures.

The absorption wavelengths resulted from the nanoclusters of the form C, doped by selenium and tellurium (397.08 nm and 422.28, respectively), are also higher than the one of the sulfur doped clusters (341 nm). As for the emission, the wavelength values related to the form C are 477.17 and 532.73 nm for structures substituted by Se and Te, respectively, whereas the value of the sulfur doped structure is 364.90 nm.

5 | CONCLUSIONS

The energy calculation indicated that form A in its pure state is more stable than the other two forms.

The form A and the form B have bond lengths longer than those of form C. The bond lengths resulted from calculations are in good agreement with results reported in previous studies and experimental data.

Analyzing the results obtained for dihedral angles confirmed that the substitution had no considerable effect on the planarity of structures labeled form A and form C, unlike the structures of the form B that showed a greater effect on planarity. The best result was obtained when substitution took place at O(12).

By comparing the TD-DFT results correspond to substituted structures of forms A, B, and C, it should be noted that the absorption wavelengths of form A and form C structures are shorter and with greater excitation energy than those of form B.

Form A structure with substitution at O(12) has the lower excitation energy compared to the other structures. The smallest value was obtained when substitution by tellurium took effect. Structures related to form B with substitution at O(7) and O(12) have a weaker photon retention capability as they need less excitation energy, with the transitions HOMO-1 \rightarrow LUMO and HOMO \rightarrow LUMO. Cluster of form B with substitution at O(10) present the less deep energy levels according to the preceding results, with the transition HOMO-2 \rightarrow LUMO for selenium substituent and with the transition HOMO-1 \rightarrow LUMO for tellurium substituent.

Resulting clusters of the form C have small wavelengths compared to the clusters of the other forms.

The absorption spectra of the clusters related to the three forms A, B, and C are located in the visible region of the electromagnetic spectrum, which makes them good materials for use in the development of solar energy. It was found that the substitution effect is more remarkable for the form B of clusters when considering the excitation energies and emission wavelengths.

Emission wavelengths for these clusters are also in the visible region which is in good agreement with experimental data.

Clusters containing selenium and tellurium in the form A and B emit in the infrared terahertz region. This spectral region is able to penetrate both organic and inorganic materials without causing any dam-

age, which makes the studied clusters good candidates for potential applications in biology and medicine.

In future work, we will develop new theoretical models for investigating structures associating zinc and cadmium which is a favored metal for use in solar cells.

REFERENCES

- [1] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, A. Szczepańska, S. Kret, P. Dłużewski, G. Prechtel, W. Heiss, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3884.
- [2] Q. Zhang, C. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087.
- [3] S. Dilger, C. Lizandara-Pueyo, M. Krumm, S. Polarz, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 543.
- [4] T. Satyanarayana, R. K. Srinivasa, G. Nagarjuna, *IRSN Nanotechnology*. **2012**, 1–6.
- [5] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 293.
- [6] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
- [7] J. R. LaRoche, Y. W. Heo, B. S. Kang, L. C. Tien, Y. Kwon, D. P. Norton, B. P. Gila, F. Ren, S. J. Pearton, *J. Electron. Mater.* **2005**, *34*, 404.
- [8] W. Chen, Y. H. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, H. J. Fecht, J. Bednarcik, K. Stahl, Z. L. Zhang, U. Wiedwald, U. Kaiser, P. Ziemann, T. Kikegawa, C. D. Wu, J. Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1320.
- [9] J. B. Baxter, C. A. Schmuttenmaer, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25229.
- [10] K. Takayuki, K. Yoshitaka, Y. Takahiro, T. Kohshin, *Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2107.
- [11] S. H. Choi, G. Ankonina, D. Y. Youn, S. G. Oh, J. M. Hong, A. Rothchild, I. D. Kim, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2623.
- [12] M. Boshta, M. O. Abou-Helal, D. Ghoneim, N. A. Mohsen, R. A. Zaghlool, *Ceram. Int.* **2010**, *205*, 271.
- [13] Y. L. Wu, C. S. Lim, S. Fu, A. I. Y. Tok, H. M. Lau, F. Y. C. Boey, X. T. Zeng, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 215604.
- [14] A. Jain, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 258.
- [15] K. Song, D. Zhang, C. Liu, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *978*, 98.
- [16] N. Karak, P. Kanti Samantab, T. Kumar, *Kundu Optik* **2013**, *124*, 6227.
- [17] F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, D. S. Joag, M. A. More, *Vacuum* **2014**, *101*, 233.
- [18] Y. Meng, Y. Lin, Y. Lin, J. Yang, *J. Solid State Chem.* **2014**, *210*, 160.
- [19] Q-Bo Wang, C. Zhou, L. Chen, Xi, C. Wang, K.-H. He, *Opt. Commun.* **2014**, *312*, 185.
- [20] N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtema, A. Phuruangrat, *Powder Technol.* **2014**, *254*, 199.
- [21] J. H. Pan, H. L. Chiu, B. C. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, *725*, 89.
- [22] G. Shen, J. H. Cho, J. K. Yoo, G. C. Yi, C. J. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5491.
- [23] Y. H. Hwan-Park, H. H. Rho, N. G. Park, Y. S. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **2006**, *6*, 691.
- [24] D. Glossman-Mitnik, D. Barraza-Jiménez, A. Flores-Hidalgo, L. M. Rodríguez-Valdez, *J. Mol. Struct.* **2008**, *863*, 99.
- [25] D. Barraza-Jimenez, A. Flores-Hidalgo, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct.* **2008**, *894*, 64.
- [26] M. -A. Flores Hidalgo, D. -B. Jiménez, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct.* **2010**, *957*, 100.

- [27] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekhus, H. Fjellvag, U. Grossner, B. G. Svensson, *J. Cryst. Growth* **2006**, 287, 162.
- [28] M. Afzaal, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1597.
- [29] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4007.
- [30] L. Wonjoo, L. Jungwoo, L. Sangjin, Y. Whikun, H. Sung-Hwan, C. Byung Won, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 92, 153510.
- [31] Q. Guo, Y. Kume, Y. Fukuhara, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, M. Hiratsuka, M. Tani, M. Hangyo, *Solid State Commun.* **2007**, 141, 188.
- [32] N. Yu, Q. J. Wang, M. A. Kats, J. A. Fan, S. P. Khanna, L. Li, A. G. Davies, E. H. Linfield, F. Capasso, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 730.
- [33] O. Maksimov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2010**, 24, 26.
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 104, 5648.
- [35] C. Lee, R. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [36] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [37] 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. C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN03, Revision B.01.*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [38] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.
- [39] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135.
- [40] R. C. Sharma, Y. A. Chang, *J. Cryst. Growth* **1988**, 88.
- [41] H. Sowa, H. Ahsbahs, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 169.
- [42] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 4956.
- [43] J. Schrier, D. O. Demchenko, L. W. Wang, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2377.
- [44] H. Ko, S. Park, S. An, C. Lee, *J. Alloys Comp.* **2013**, 580, 316.
- [45] Q. Wu, M. Litz, X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2924.
- [46] J. Chang, T. Takai, K. Godo, J. Song, B. Koo, T. Hanada, T. Yao, *Phys. Stat. Sol.* **2002**, B229, 995.
- [47] X. C. Zhang, J. Xu, *Introduction to THz Wave Photonics*, Springer, New York, **2009**.
- [48] G. Markelz, A. Roitberg, E. J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 42.

How to cite this article: N. E. H. Bensiradj, A. Saal, A. Dekhira, O. Ouamerli *Int. J. Quantum Chem.* **2016**, 00: 000–000. DOI: 10.1002/qua.25287