

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE**

**Présenté par**

*Mr KHERROUBA ABDELMADJID*

**Pour obtenir**

**Le diplôme de magister**

**Option : Chimie Théorique**

**Intitulé :**

*Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition*

*Soutenu le .... /.... /.... devant la commission de jury*

|                               |              |   |                   |
|-------------------------------|--------------|---|-------------------|
| <b>Mme. LEILA BENCHARIF</b>   | <b>Prof.</b> | <b>Université Mentouri-Constantine</b>  | <b>Président</b>  |
| <b>Mr. MUSTAPHA BENCHARIF</b> | <b>Prof.</b> | <b>Université Mentouri- Constantine</b> | <b>Rapporteur</b> |
| <b>Mr. OMAR KHALFALLAH</b>    | <b>Prof.</b> | <b>Université Mentouri- Constantine</b> | <b>Examineur</b>  |
| <b>Mr. TAHAR BENLECHEB</b>    | <b>M. C.</b> | <b>Université A.Laghrour-Khanchela</b>  | <b>Examineur</b>  |

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie des Matériaux de Constantine (LCMC) à l'université Mentouri Constantine dans l'équipe de Chimie du Solide, sous la direction du professeur M. BENCHARIF.*

*Je tiens particulièrement à remercier le Professeur M. BENCHARIF, mon directeur de mémoire, qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour les encouragements, les précieux conseils et la disponibilité qui ont contribué à réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame L. BENCHARIF, professeur à l'université Mentouri de Constantine, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur O. KHALFALLAH, professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté d'examiner mes travaux et d'être membre du jury de mon mémoire.*

*Je remercie également le laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux ; directeur Prof. O. Khalfallah, pour m'avoir permis d'effectuer les observations en MEB.*

*J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur T. BENLECHEB, maître de conférences à l'université de Khenchela, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'associe dans une même pensée amicale toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit d'entraide et de sincère amitié dont elle a toujours fait preuve, ce qui m'a permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.*

***Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Y. DJABLI, Y. BELHOUCINE et A. KRID, pour l'aide efficace qu'ils m'ont accordée pour la réalisation de ce mémoire.***

## Table des matières

|   |        |
|---|--------|
| Introduction générale .....   | - 1 -  |
| CHAPITRE I : Cadre Théorique : Concepts et Méthodes .....   | - 3 -  |
| I-1-Introduction : .....  | - 3 -  |
| I-2- Equation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps.....                               | - 4 -  |
| I-2-1- Méthodes semi-empiriques : .....   | - 5 -  |
| I-2-2- Méthodes ab initio :.....  | - 6 -  |
| I-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité .....   | - 6 -  |
| I-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....   | - 6 -  |
| I-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .....  | - 8 -  |
| I-4- Approximations utilisées en DFT .....  | - 11 - |
| I-4-1- Fonctionnelles d'échange-corrélation .....   | - 12 - |
| I-4-1-1- Approximation de la densité locale LDA :.....  | - 12 - |
| I-4-1-2- Introduction du terme de spin :.....   | - 13 - |
| I-4-1-3- Introduction d'un gradient à l'approximation locale .....                                | - 13 - |
| I-4-1-4- Fonctionnelle méta-GGA .....   | - 16 - |
| I-4-1-5- Fonctionnelles hybrides.....   | - 17 - |
| I-4-2- Bases utilisées dans les calculs .....   | - 19 - |
| I-5- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) .....                  | - 21 - |
| Conclusion :.....   | - 24 - |
| CHAPITRE II : Etude de la Structure et des Propriétés Optiques des Complexes du Cu, Ni et Zn..... | - 25 - |
| II-1- Introduction.....   | - 25 - |
| II-2- présentation générale du programme ADF .....  | - 25 - |
| II-2-1- Caractéristiques disponibles dans le programme ADF .....                                  | - 25 - |
| II-2-1-1- Fonctionnalités : .....   | - 26 - |
| II-2-1-2- Fonctionnelles d'échange-corrélation :.....   | - 26 - |
| II-2-1-3- Bases : .....   | - 27 - |
| II-2-1-4- Types de calcul : .....   | - 27 - |
| II-2-1-5- Approximation du Cœur gelé :.....   | - 28 - |

|  |        |
|--|--------|
| II-2-1-6- Analyses de Population :.....  | - 29 - |
| II-2-2- Choix des fonctionnelles pour l'optimisation de la géométrie :.....                                      | - 29 - |
| II-3-Etude théorique du complexe du 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole avec cuivre (II). .....                    | - 30 - |
| II-4-Etude du complexe du bis {N-[5-(methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]ethanimidamido}avec cuivre(II) .....   | - 31 - |
| II-4-1- Synthèse et description de la structure .....  | - 31 - |
| II-4-2-2- Propriétés optiques .....  | - 35 - |
| II-5-1- Description des orbitales frontières responsables des différentes transitions de chaque complexe .....   | - 46 - |
| Conclusion : .....   | - 47 - |
| Chapitre III : Electrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) sur ITO .....  | - 48 - |
| III-1- Introduction.....   | - 48 - |
| III-2- Oxyde de zinc .....   | - 49 - |
| III-2-1- Propriétés structurales.....  | - 49 - |
| III-2-2- Propriétés électriques.....   | - 49 - |
| III-2-3- Propriétés optiques et luminescence .....   | - 50 - |
| III-2-4- Propriétés chimiques et catalytiques.....   | - 50 - |
| III-3- Applications de l'oxyde de zinc en couches minces .....   | - 51 - |
| III-4- Définition d'une cellule photovoltaïque .....   | - 51 - |
| III-4-1- Types de cellules photovoltaïques.....  | - 52 - |
| III-4-1-1- Cellules photovoltaïques inorganiques .....   | - 52 - |
| III-5- Préparation de l'oxyde de zinc .....  | - 54 - |
| III-6- Electrodéposition des oxydes.....   | - 54 - |
| III-7 -Dispositifs expérimentaux.....  | - 55 - |
| III-7-1- Electrodes.....   | - 55 - |
| III-7-2- Cellule électrochimique .....   | - 55 - |
| III-7-3- Appareillage et montage électrochimique.....  | - 55 - |
| III-8- Résultats et discussion de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur (ITO) par voie électrochimique..... | - 56 - |
| Conclusion : .....   | - 62 - |

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| Conclusion générale.....         | - 64 - |
| Références bibliographiques..... | - 65 - |
| Annexe .....                     | - 71 - |
| Résumé.....                      | - 84 - |

## ***Introduction Générales***

## ***Introduction générale***

Un des grands challenges aujourd'hui est de remplacer les sources d'énergie classiques comme l'énergie pétrolière et nucléaire par les énergies renouvelables. Outre l'énergie éolienne, le soleil est une source d'énergie propre et renouvelable que la nature utilise déjà à bon escient. Transformer l'énergie solaire en énergie électrique grâce aux cellules photovoltaïques s'est révélé très peu rentable à court et moyen terme lorsqu'on utilise des cellules purement inorganiques à base de silicium monocristallin, ou de CdTe toxique. La technologie concernant les cellules photovoltaïques organiques n'est pas encore tout à fait développée comparativement à celle des cellules inorganiques. En effet, les premières cellules utilisant des entités organiques donneuses et accepteuses de charges électroniques posent quelques difficultés dans leur transport à l'hétérojonction. Il est difficile de mettre au point de nouveaux matériaux organiques qui possèdent à la fois la propriété de transporter facilement les charges, capter la lumière ou générer des excitons. Pour pallier à cet inconvénient, une approche relativement récente est utilisée pour confectionner des cellules à base de colorants que l'on nomme DSSC (Dye Sensitized Solar Cell) [1]. Dans ces cellules, la génération de charge est établie à l'interface du colorant et du semi-conducteur qui à son tour réalise la conduction avec l'électrolyte support. L'optimisation des propriétés optiques passe par la mise au point et l'élaboration de nouveaux colorants ou dye sensitizer.

Le mécanisme régissant la photo-excitation du colorant qui permet l'injection d'électrons dans la bande de conduction du semi conducteur utilisé a été mise au point dans les années 70[2] et la première cellule de type DSSC a été réalisé en 1991 [1]. Depuis, une attention particulière est accordée aux DSSC par les scientifiques et ingénieurs du monde entier qui tentent d'améliorer le rendement car qui n'est que de 11%. Pour y parvenir ils utilisent des complexes de ruthénium [3].

Dans le but d'améliorer l'efficacité des dye sensitizer, nous allons participer par une étude théorique et expérimentale. Notre contribution se traduit par la synthèse de nouveaux complexes de métaux de transition, puis dans le cadre de l'approximation de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps DFT (Density Functional Theorie) et dépendante du temps TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theorie) tenter d'expliquer l'influence du métal sur l'injection électronique, l'allure



des spectres d'absorption et la variation des valeurs des énergies des orbitales frontières. La méthode de calcul utilisée et les résultats obtenus vont nous permettre de proposer de nouveaux complexes susceptibles d'augmenter le rendement des cellules photovoltaïques organiques.

La première partie de ce travail porte sur le cadre théorique général et sur les approximations utilisées dans les calculs qui nous effectués pour déterminer les différentes propriétés des complexes qui vont être testés.

La deuxième partie concerne l'étude de la structure électronique et les propriétés optiques de quelques complexes des métaux de transition selon le code ADF.

La troisième partie est une description de la technique électrochimique utilisée pour l'élaboration des nanostructures du semi conducteur ZnO, suivie d'une discussion des résultats obtenus.

# ***Chapitre I : Cadre Théorique : Concepts et Méthodes***

## **CHAPITRE I : Cadre Théorique : Concepts et Méthodes**

### **I-1-Introduction :**

Les complexes des métaux de transition obtenus au cours de ce travail ont été caractérisés dans le cadre de l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les propriétés moléculaires et électroniques sont calculées en fonction des diverses fonctionnelles proposées dans le code ADF (*Amsterdam Density Functional*). Les états excités de diverses multiplicités ont été examinés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT. L'utilisation du code ADF nécessite ainsi une connaissance plus générale du formalisme de la DFT, avec quelques mises à jour rencontrées récemment dans la littérature, que nous exposons en détails dans ce chapitre.

## **I-2- Equation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps.**

Pour une description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin, on écrit l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$\hat{H} \{ \bar{r}_i \} \Psi \{ \bar{R}_i \} = E \Psi \{ \bar{R}_i \} \quad (1)$$

Avec  $\{ \bar{r}_i \} = \{ x_i, y_i, z_i \}$   $\{ \bar{R}_i \} = \{ x_i, y_i, z_i, \sigma_i \}$

C'est une équation aux valeurs propres, dont  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  représente une fonction d'onde polyélectronique dépendant des variables d'espace et de la variable de spin, et  $E$  est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien  $\hat{H}$  associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux).

Soit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2)$$

$$\hat{T}_n = - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K \quad : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i \quad : \text{Énergie cinétique des n électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad : \text{Énergie potentielle attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad : \text{Énergie potentielle répulsive électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \quad : \text{Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K A_K - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i A_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} \quad (3)$$

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, le problème à traiter est un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, la complexité du problème serait trop importante, elle provient du terme d'interaction interélectronique ( $1/r_{ij}$ ) qui impose la non séparabilité des variables, c'est dire que le problème n'a pas de solution mathématiquement rigoureuse. Il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Il existe deux ensembles d'approches approximatives utilisées en chimie : les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.

### **I-2-1- Méthodes semi-empiriques :**

Elles sont utilisées pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension. Elles sont basées sur deux approximations, la première consiste à ne considérer que la couche de valence (les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système). La seconde annule les intégrales de répulsion électroniques multicentres. Utilisant des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux, elles peuvent conduire parfois à d'importantes erreurs dans l'évaluation des énergies totales. Les principales méthodes semi-empiriques sont les suivantes:

*CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap* [1, 2]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

*INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap* [1, 2]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de *CNDO*, sauf par l'estimation des intégrales biélectroniques.

*MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap* [3, 4]: les intégrales biélectroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d'Ono. Elles

constituent une bonne alternative pour le calcul exact des énergies de formation, des potentiels

d'ionisation et des distances interatomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

### **I-2-2- Méthodes ab initio :**

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul.

### **I-3-Théorie de la fonctionnelle de la densité**

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [5]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [6], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

#### **I-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn :**

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine

l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [6]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela

a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe  $v_{ext}$  et la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,

L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système polyélectronique est:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(r_i) \quad (4)$$

Avec

$$v_{ext}(r_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{Ki}} \quad (5)$$

$v_{ext}(r_i)$  : Potentiel externe de l'électron  $i$

$\rho(r)$  : La densité électronique. Elle est égale à  $n$ , le nombre totale des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = n \quad (6)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (7)$$

En posant :

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \quad (8)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (9)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (10)$$

Où  $F[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tout les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

### **I-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn**

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = 0$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

### **I-3-3- Equations de Kohn-Sham et leur résolution :**

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [7], parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de  $n$  électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{fictif}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (11)$$

L'Hamiltonien du système s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :



$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (12)$$

Et accepte pour solution un déterminant de Slater. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(r) \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (13)$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant n électrons interagissant entre eux est donnée par l'équation (10).

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (10)$$

L'objectif est d'exprimer l'énergie du système réel en fonction de l'énergie cinétique du système fictif  $T_{fictif}[\rho]$ .

La différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif noté  $\Delta T$  est :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{fictif}[\rho] \quad (14)$$

La différence entre l'énergie potentielle non-classique et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charges ponctuelles notée  $\Delta V$  est.

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (15)$$

La fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$  peut être exprimée comme la somme :

- De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel  $T_{fictif}[\rho]$

- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree  $E_H[\rho]$  avec:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (16)$$

- Du potentiel externe agissant sur les particules  $V_{ne}[\rho]$

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \quad (17)$$

- D'une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, non fournie à partir du système non interactif et exprimée comme  $E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho]$  appelée énergie d'échange-corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de coulomb et de l'énergie cinétique).

Donc :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + E_H[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (19)$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + V_{eff}(r) \quad (20)$$

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (*Self Consistent Field*). Une densité initiale  $\rho_{k=1}$  permet de déterminer  $V_{eff(k=1)}$  avec :

$$V_{eff} = \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (21)$$

On utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir  $\varphi_i^{KS}$ .

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i^{KS} \quad (22)$$

Enfin la dernière équation indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono électroniques et permet de définir une nouvelle densité  $\rho_{(k+1)}$  :

$$\rho_{k+1}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (23)$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie  $\varepsilon_i$ , c'est-à-dire jusqu'à ce que les fonctions propres  $\varphi_i^{KS}$  et les valeurs propres  $\varepsilon_i$  soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent (k-1).

Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (24)$$

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation. Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

#### **I-4- Approximations utilisées en DFT**

**I-4-1- Fonctionnelles d'échange-corrélation****I-4-1-1- Approximation de la densité locale LDA :**

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (25)$$

Le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . De plus,  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (26)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [8]) symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(\mathbf{r})) = \frac{-3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (27)$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de cette énergie est établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [9]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisé par Ceperley et Alder [10] telle que :

$$\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) = \frac{A}{2} \left[ \text{Ln} \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left( \text{Ln} \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \quad (28)$$

$$\begin{cases} x = \sqrt{\rho} \\ X(x) = x^2 + bx + c \\ Q = \sqrt{4c - b^2} \end{cases} \quad \begin{cases} A = 0.0621814 \\ x_0 = 0.409286 \\ b = 13.0720 \\ c = 42.7198 \end{cases}$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [11].

#### **I-4-1-2- Introduction du terme de spin :**

La LSDA (*Local Spin Density Approximation*) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divisant en deux populations  $\rho(\uparrow)$  spin haut et  $\rho(\downarrow)$  spin bas, l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad (29)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [12]. cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

#### **I-4-1-3- Introduction d'un gradient à l'approximation locale**

Dans le but d'augmenter la performance de l'énergie d'échange-corrélation on introduit une dépendance du gradient de la densité, cette dernière est une manière pour modéliser le

caractère non homogène et non local du système réel. L'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r) dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} dr \quad (30)$$

Le premier terme de cette expansion donne l'approximation LDA. L'incorporation du second terme a donné la fonctionnelle appelée GEA (*Gradient Expansion Approximation*). Les résultats obtenus avec ces fonctionnelles sont moins précis que ceux obtenus par l'approximation LDA. La fonctionnelle  $E_{xc}^{GEA}[\rho]$  a été alors modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites ( $E_x \geq 0$ ,  $E_c > 0$ ). L'approximation résultante est appelée GGA pour (*Generalized Gradient Approximation*):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (31)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (32)$$

la plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \quad (33)$$

Où  $F$  étant la fonction du gradient de la densité réduite :

$$s(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (34)$$

Perdew en 1985 a analysé l'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace réel et en 1986, avec Wang [13,14], ils proposèrent la première fonctionnelle GGA, notée PW86. Parallèlement, Becke au début de 1988 propose une fonctionnelle pour la partie corrélation [15], puis toujours en 1988 une nouvelle fonctionnelle d'échange notée B88 [16].

La fonctionnelle **PW86** est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange-corrélation dans sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s) = \left[ 1 + 1.296 \left( \frac{s}{p} \right)^2 + 14 \left( \frac{s}{p} \right)^4 + 0.2 \left( \frac{s}{p} \right)^6 \right]^{1/15} \quad (35)$$

$$\text{Avec } p = (24 \pi^2)^{1/3}$$

Les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées.

La fonctionnelle de Becke (**B88**) est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6 \beta s \sin^{-1} h(s)} \quad (36)$$

$$\beta = 0.0042$$

Où  $\beta$  étant un paramètre empirique.

Une modification de cette fonctionnelle, pour augmenter la précision des résultats, a été reprise en 1991 par Perdew et Wang [17] elle est notée **PW91**.

Une amélioration de la fonctionnelle d'échange de Becke [18] dans laquelle les auteurs ont non seulement optimisé  $F$  mais aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA a conduit à la création de la fonctionnelle **OPTX** :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = 1.051 \cdot E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(r)) \rho^{43}(r) dr \quad (37)$$

$$\text{Avec : } F^{OPTX}(s) = 1.43169 \left( \frac{\gamma s^2}{1 + \gamma s^2} \right)^2 \quad (38)$$

$$\text{Avec } \gamma = 0.006$$

Les trois coefficients ont été obtenus en reproduisant l'énergie Hartree- Fock de l'état fondamental des 18 premiers atomes (H-Ar).

#### **I-4-1-4- Fonctionnelle méta-GGA**

Des fonctionnelles dépendant, en plus du gradient  $|\nabla \rho(\mathbf{r})|$  et de la densité électronique, de l'information semi locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire,  $\nabla^2 \rho_{i\sigma}(\mathbf{r})$  ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire,  $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$  ont été développées ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ;  $\rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}|^2$ ) [19,20]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA.

L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation de type méta-GGA est :

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, \nabla^2 \rho_{i\sigma}(\mathbf{r}), \tau_{\sigma}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (39)$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique des orbitales de Kohn et Sham occupées, s'écrit :

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{m_e} \right|^2 \quad (40)$$

La grandeur  $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$  fournit une mesure de la localisation électronique [21,22] et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré. En incluant la densité d'énergie cinétique orbitaire, les fonctionnelles méta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type méta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3% [23,24].



Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné  $\vec{r}$  et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère non-local ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées (hybrides) par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, méta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT. Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du

#### **I-4-1-5- Fonctionnelles hybrides**

En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite [25], il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée.

Becke a employé la théorie de la connection adiabatique pour appuyer son approche [26]. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant.

Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation [27]. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 [28]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0 (E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (41)$$

Où les coefficients  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$  sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

$E_x^{exact}$  représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient  $a_0$  peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grace à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B(Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques.

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{exact} + a_1 E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA}) \quad (42)$$

$$\text{Où} \quad a = 0.80, a_1 = 0.72 \text{ et } a_2 = 0.81$$

Les paramètres  $a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$  sont obtenus par un ajustage sur des données énergiques d'un ensemble d'atomes et de molécules [29]. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [30]. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT [31,32]. Il aurait été souhaitable de l'utiliser dans nos travaux, mais les moyens mis à notre disposition en termes de capacité de calcul ne le permettent pas.

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur la base purement théorique. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour toute le problème de self-interaction [33] et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handu (**HCTH**) [34] ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant aussi bien le calcul des énergies que l'optimisation de la géométrie. Elle est basée sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke (**B97**) et continue d'être améliorée pour élargir son domaine d'application.

Nous avons décrit précédemment les fonctionnelles couramment utilisées. La recherche, la confection et la validation de nouvelles fonctionnelles continuent à progresser notamment dans le cadre de la TD-DFT où les états excités sont

concernés. A titre d'exemple un résumé des différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [35] est présenté dans le tableau 1.

| Fonctionnelles | Année | Echange             |        |                      | Corrélation         |        |
|----------------|-------|---------------------|--------|----------------------|---------------------|--------|
|                |       | $\rho, \nabla_\rho$ | $\tau$ | %<br>$X_{\text{HF}}$ | $\rho, \nabla_\rho$ | $\tau$ |
| <b>BLYP</b>    | 1988  | B88                 | Non    | 0                    | LYP                 | Non    |
| <b>B3LYP</b>   | 1994  | B88                 | Non    | 20                   | LYP                 | Non    |
| <b>PBE</b>     | 1996  | PBE                 | Non    | 0                    | PBE                 | Non    |
| <b>B98</b>     | 1998  | B98                 | Non    | 21.98                | B98                 | Non    |
| <b>VSXC</b>    | 1998  | VSXC                | Oui    | 0                    | VSXC                | Oui    |
| <b>PBEO</b>    | 1999  | PBE                 | Non    | 25                   | PBE                 | Non    |
| <b>HFLYP</b>   | 2002  | Aucun               | Non    | 100                  | LYP                 | Non    |
| <b>TPSSH</b>   | 2003  | TPSS                | Oui    | 10                   | TPSS                | Oui    |
| <b>BMK</b>     | 2004  | BMK                 | Oui    | 42                   | BMK                 | Non    |
| <b>B97-3</b>   | 2005  | B97-3               | Non    | 26.93                | B97-3               | Non    |
| <b>Mo5</b>     | 2005  | Mo5                 | Oui    | 28                   | Mo5                 | Oui    |
| <b>Mo5-2X</b>  | 2005  | Mo5-2X              | Oui    | 56                   | Mo5-2X              | Oui    |
| <b>Mo6-L</b>   | 2006  | Mo6-L               | Oui    | 0                    | Mo6-L               | Oui    |
| <b>Mo6-HF</b>  | 2006  | Mo6-HF              | Oui    | 100                  | Mo6-HF              | Oui    |
| <b>Mo6</b>     | 2007  | Mo6                 | Oui    | 27                   | Mo6                 | Oui    |
| <b>Mo6-2X</b>  | 2007  | Mo6-2X              | Oui    | 54                   | Mo6-2X              | Oui    |

**Tableau 1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.**

#### **I-4-2- Bases utilisées dans les calculs**

Après avoir présenté l'essentiel des approches entreprises pour la construction du terme d'échange corrélation, il nous a semblé nécessaire de compléter notre étude en présentant les types de bases utilisées dans les calculs.

Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- ◇ Les orbitales de type Slater ou STO [36]
- ◇ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO [37]

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-l} e^{-\xi r} \quad (43)$$

$N$  étant le facteur de normalisation,  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques,  $\xi$  est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale,  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [38] et s'écrivent sous forme :

$$g(\alpha, \vec{r}) = C x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (44)$$

Dans cette équation,  $\alpha$  est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme  $(n + l + m)$  définit le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par  $n$  gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ( $r \rightarrow \infty$ ), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ( $r \rightarrow 0$ ), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des

fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTO) de forme :

$$\mathbf{G}^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} \mathbf{g}_{\lambda}^{PGTO} \quad (45)$$

$d_{\lambda}$  étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $\mathbf{g}_{\lambda}$ .

$k$  est le degré de contraction.

On peut définir les bases suivantes :

- La base simple-  $\xi$ , ou SZ (simple zêta), lorsqu'il s'agit d'une seule contraction.
- La base double-  $\xi$ , ou DZ pour (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions.
- La base triple-  $\xi$ , ou TZ pour (triple zêta), lorsqu'il s'agit de trois contractions.

La DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de la base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus précision.

Les fonctions de polarisations, sont surtout utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques, optiques, et peuvent aussi être ajoutées pour accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la forme du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases introduites par Pople [39,40], sont caractérisées par les symboles:

- n-ijG pour les bases DZ.
- n-ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i, j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG\*\*.

### **I-5- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)**

La TDDFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_1, t) = H \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_1, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](\mathbf{r}_1, t) \right) \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_1, t) \quad (46)$$

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{i=1}^n \left| \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_1, t) \right|^2 \quad (47)$$

Comme pour les équations indépendantes du temps le potentiel  $V_{eff}$  comprend le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et le potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps :

$$V_{eff}(\mathbf{r}_1, t) = V_{ext}(\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t) \rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1, t) \quad (48)$$

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique lorsqu'on varie le potentiel externe, la variation de la densité ainsi obtenue est la réponse du système.

Dans cette théorie (TDDFT) on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle ci dépend alors de la fonction  $\chi$  qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

$$\delta \rho_1(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \omega) \delta V_{ext}(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \quad (49)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire  $\chi$  par une fonction  $\chi_s$  d'un système sans interactions qu'on appelle « système de Kohn et Sham non interagissant ». Le potentiel  $V_{ext}$  est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1) \varphi_j^*(r_1) \varphi_i(r_2) \varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (50)$$

En TDDFT, la réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant (décrit par une fonction mono électronique) est représenté par :

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (51)$$

La variation du potentiel effectif  $\delta V_{eff}$  s'écrit comme la somme de trois termes :

- le terme de coulomb :  $\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega) \delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$

- le terme externe :  $\delta V_{ext}(r_1, \omega)$

- le terme d'échange-corrélation :  $\delta V_{xc}(r_1, \omega)$

Tel que :

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega) \delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta_{ext}(r_1, \omega) + \delta_{xc}(r_1, \omega) \quad (52)$$

Le dernier terme noté le noyau  $f_{xc}$  de l'échange-corrélation, qui n'est autre que la dérivé de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps :

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (53)$$

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (54)$$

Ici  $\varepsilon_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Dans le cas de l'ADF, les auteurs utilisant l'approximation locale de la densité adiabatique (ALDA) pour évaluer le noyau  $f_{xc}$  qui n'est autre que la densité de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation du LDA.

### **Conclusion :**

On a vu dans ce chapitre les équations utilisées et les différentes approximations pour leur résolution. Parmi ces méthodes, nous avons insisté sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une attention particulière sur l'interprétation de ses fondements. Nous avons montré que la difficulté essentielle provient de la formulation de la fonctionnelle d'échange corrélation qui a engendré plusieurs types d'approximations dont l'évolution a été jugé utile d'être présentée ici. Nous avons employé la fonctionnelle BP86-D dans l'approximation du gradient généralisé à travers le code ADF développé depuis 1970 par le groupe SCM d'Amsterdam, introduit brièvement dans le deuxième chapitre.



***Chapitre II :***  
***Etude de la structure et des propriétés***  
***optiques des complexes du Cu, Ni et Zn***

## **CHAPITRE II : Etude de la Structure et des Propriétés Optiques des Complexes du Cu, Ni et Zn**

### **II-1- Introduction**

Ce chapitre concerne l'utilisation de la DFT et TD-DFT pour étudier les propriétés structurales et optiques des complexes des métaux de transition de type  $M[L_2X_2]$  avec :  $M = Cu, Ni, Zn$ .  $LX = \text{bis}\{N-[5-(\text{methoxyphenyl})-1,3,4\text{-oxadiazole-2-yl}]ethanimidamido\}$ . L'intérêt principal portera sur les états électroniques excités pour éventuellement identifier l'origine des transitions optiques observées. Les résultats des études théoriques de spectroscopie seront discutés par comparaison aux résultats expérimentaux. Nous montrerons que ces complexes peuvent avoir de nombreuses applications aussi bien dans le domaine des nouveaux matériaux photovoltaïques que dans le domaine de la biotechnologie. Nous commençons par une présentation du code ADF que nous avons utilisé au cours de nos travaux.

### **II-2- présentation générale du programme ADF**

Le programme ADF (*Amsterdam Density Functional*) a été développé à partir des années 70 sous la direction du Professeur E.J.Baerends [1-3]. L'origine de ce code provient du programme HFS basé sur la méthode Hartree-Fock-Slater.

#### **II-2-1- Caractéristiques disponibles dans le programme ADF**

Les options proposées par les auteurs du code sont décrites brièvement.

### **II-2-1-1- Fonctionnalités :**

Les plus courantes permettent de traiter les caractéristiques physico-chimiques du système sont :

- Optimisation de la géométrie.
- Analyse des fragments.
- Fréquences de vibration.
- Propriétés thermodynamiques.
- Effets de solvant.
- Spectres UV-visible, IR, RMN et Raman.
- Recherche des états de transitions.
- Chemins réactionnels intrinsèques.

Tous les éléments du tableau périodique sont pris en considération. Le programme fournit une banque de données, pour chacun des éléments, avec plusieurs bases d'orbitales atomiques, que nous avons décrites de manière générale dans le chapitre précédent.

### **II-2-1-2- Fonctionnelles d'échange-corrélation :**

Les fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles dans le programme ADF sont résumées dans le tableau 1 suivant :

| Approximations | Fonctionnelles   |
|----------------|--|
| LDA            | VWN.   |
| GGA            | BP, BLYP, PW91, mPW, PBE, RPBE, revPBE, mPBE, PBEsol, OLYP, OPBE.                          |
| GGA-D          | BP86-D, BLYP-D, PBE-D, PBEsol-D.   |
| Meta-GGA       | Mo6L, TPSS.  |
| Model          | SAOP, LB94.  |
| Hybride        | B3LYP, B3LYP*, B1LYP, KMLYP, O3LYP, BHandH, BHandHLYP, B1PW91, MPW1PW, MPW1K, PBEO, OPBEO. |
| Meta-hybride   | Mo6, Mo6-2X, Mo6-HF, TPSSH.  |

**Tableau 1 : Fonctionnelles d'échange-corrélation disponibles dans l'ADF**

Nous avons testé dans nos calculs les fonctionnelles B3LYP, BP et BP86-D  
Et nous avons retenu la dernière qui nous a donné des valeurs jugées acceptables comparées à la littérature. [4]

### **II-2-1-3- Bases :**

Le programme ADF utilise les orbitales de type Slater (STO) :

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (43)$$

Les diverses bases d'orbitales atomiques disponibles sont :

SZ : simple zêta ou « single zêta ».

DZ : double zêta.

DZP : double zêta + une fonction de polarisation.

TZP : triple zêta + une fonction de polarisation.

TZ2P : triple zêta + deux fonctions de polarisation.

QZ2P : quadruple zêta + deux fonctions de polarisation.

### **II-2-1-4- Types de calcul :**

Le programme ADF propose deux types de calculs:

-Non-relativistes : lorsque les systèmes étudiés sont constitués de noyaux légers.

-Relativistes : Lorsque les systèmes étudiés contiennent des atomes lourds, la correction relativiste est décomposée en deux termes :

1-L'un concerne les effets relativistes scalaires qui sont la conséquence de l'accroissement relativiste de la masse des particules en fonction de leurs vitesses.

2-L'autre concerne les effets relativistes vectoriels (couplage spin-orbite), qui résultent de l'interaction du spin d'électron avec le champ magnétique créé par les autres charges (les autres électrons et le noyau).

IL y a deux manières différentes pour tenir compte des effets relativistes :

- En utilisant le formalisme Pauli dans le cadre de la théorie de perturbation du premier ordre (Hamiltonien de Pauli) [5,6].

$$\hat{H}_{Pauli} = \hat{H}_{non-r} - \frac{P^4}{8m^3C^2} + \frac{1}{8m} \frac{1}{C^2} (\vec{\nabla}^2 \hat{V}) + \frac{1}{4mC^2} \vec{\sigma} \left[ (\vec{\nabla} \hat{V} \times \vec{P}) \right] \quad (55)$$

Où le premier terme est l'hamiltonien non-relativiste et le deuxième terme est le terme scalaire de Darwin qui décrit le mouvement oscillatoire de l'électron autour de sa position moyenne. Le troisième terme est le terme scalaire masse-vitesse qui représente la correction de l'énergie due à la variation relativiste de la masse avec la vitesse. Le dernier terme représente l'interaction spin-orbite.

- En utilisant le formalisme ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [7,8] pour tenir compte de l'effet relativiste du potentiel de cœur.

Les termes de corrections relatifs aux interactions spin-orbite sont considérés. Dans ce cas on ajoute à la fin de l'optimisation de géométrie un scalaire dû au deuxième terme de l'hamiltonien ZORA.

$$\hat{H}_{ZORA} = \hat{H}_{non-r} - \frac{1}{4m^2C^2} (\sigma \cdot P) V (\sigma \cdot P) \quad (56)$$

La différence entre l'hamiltonien de Pauli et de ZORA est que ce dernier ne contient pas le terme masse-vitesse ; il ne contient qu'une partie du terme de Darwin mais il inclut toute l'interaction spin-orbite.

Dans nos calculs nous avons employé l'approximation ZORA.

#### II-2-1-5- Approximation du Cœur gelé :

Un aspect important de l'ADF est l'utilisation d'un cœur gelé (*frozen core*). Le programme présente trois options de potentiel. Elles consistent à traiter une partie des électrons des couches internes comme un potentiel constant. Il s'agit d'un cœur petit moyen ou grand. Il y a aussi la possibilité de tenir compte de tous les électrons ; aucune approximation de cœur n'est alors à effectuer.

- ✓ Petit: les électrons des couches internes profondes sont gelés
- ✓ Moyen: cas intermédiaire
- ✓ Large: seuls les électrons des couches de valence sont considérés.

Dans nos calculs nous avons pris en compte tous les électrons.

### **II-2-1-6- Analyses de Population :**

Les types d'analyses électroniques proposés par le programme ADF sont les charges atomiques de Hirshfeld, de Voroni et l'analyse de populations de Mulliken que nous avons utilisée [9].

### **II-2-2- Choix des fonctionnelles pour l'optimisation de la géométrie :**

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par Ziegler et collaborateurs [10,11]. Elle est exécutée en modifiant les coordonnées atomiques de manière itérative jusqu'à atteindre un vrai minimum dans la surface d'énergie potentielle.

Pour caractériser nos composés deux types de calculs ont été utilisés :

-Les molécules sont considérées comme des systèmes à couche fermée. Le formalisme utilisé est alors restreint et équivalent à la méthode ab-initio restreinte de Hartree-Fock (RHF).

- Les molécules sont considérées comme des systèmes à couche ouverte. Deux formalismes, restrictif (ROHF) et sans restriction (UHF), sont utilisés.

L'optimisation de la géométrie a été exécutée en deux étapes. La première consiste à utiliser les calculs en spin-restricted et à partir de la géométrie obtenue, un autre calcul en spin-unrestricted est employé ; dans ce dernier cas, les électrons de spins  $\alpha$  et de spins  $\beta$  sont décrits par des orbitales moléculaires différentes par leurs fonctions de spin. La fonctionnelle que nous avons utilisé est celle de Beck-Perdew corrigée (BP86-D). A notre connaissance il n'y a pas de critères bien établis pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre.

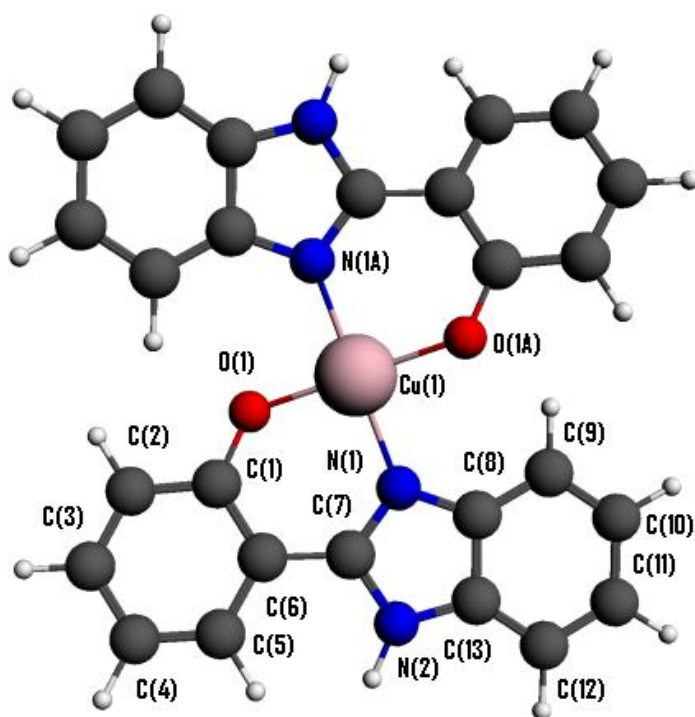
L'étude de la confection de chacune des fonctionnelles peut nous orienter dans notre choix selon le type de calcul que nous souhaitons. Dans notre cas la fonctionnelle B3Lyp est toute indiquée mais ne disposant pas des moyens de calculs nous sommes orientés vers la BP86-D dont les résultats obtenus lors de l'optimisation de géométrie sont en bon accord avec les valeurs obtenues par diffraction des rayons X [12]. Pour confirmer notre choix, nous avons étudié le complexe du 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole avec le cuivre publié

par Yin-Ping Tong et co-auteurs en 2007 [4]. Les auteurs ont utilisé le programme Gaussian [13]. Nous avons pu reproduire leurs résultats par le code ADF avec la fonctionnelle BP86-D qui devient alors toute indiquée dans l'étude des complexes de métaux de transition de formule générale  $[ML_2X_2]$ .

### II-3-Etude théorique du complexe du 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole avec cuivre (II).

Le complexe est représenté sur la figure 1. Les valeurs des grandeurs géométriques obtenues par la diffraction des RX, par Yin-Ping Tong et co-auteurs et nos résultats sont présentées sur le Tableau 2.

Le complexe a été traité en mode spin-unrestricted, en base ZORA/TZP/BP86-D.



**Figure 1 :** Structure optimisée du complexe du 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole avec le cuivre.

| liaisons             | Expérimentales (Å°) | GAUSS ([4]) (Å°) | ADF (Nos résultats) (Å°) |
|----------------------|---------------------|------------------|--------------------------|
| Cu(1)-O(1)           | 1.9390              | 1.9305           | 1.9350                   |
| Cu(1)-N(1)           | 1.9800              | 2.0385           | 1.9930                   |
| O(1)-C(1)            | 1.3270              | 1.3065           | 1.3110                   |
| N(1)-C(7)            | 1.3340              | 1.3385           | 1.3440                   |
| N(1)-C(8)            | 1.3980              | 1.3995           | 1.3990                   |
| N(2)-C(7)            | 1.3540              | 1.3735           | 1.3750                   |
| N(2)-C(13)           | 1.3840              | 1.3845           | 1.3840                   |
| C(6)-C(7)            | 1.4540              | 1.4474           | 1.4410                   |
| angles               | Expérimentaux (°)   | GAUSS ([4]) (°)  | ADF (Nos résultats) (°)  |
| O(1)- Cu(1) –O(1A)   | 180.00              | 180.00           | 180.00                   |
| O(1)- Cu(1) –N(1A)   | 91.06               | 91.30            | 90.40                    |
| O(1A)- Cu(1) – N(1A) | 88.94               | 88.70            | 89.60                    |
| O(1)- Cu(1)- N(1)    | 88.94               | 88.70            | 89.60                    |
| O(1A)- Cu(1)- N(1)   | 91.06               | 91.30            | 90.40                    |
| N(1A)- Cu(1)- N(1)   | 180.00              | 180.00           | 180.00                   |

**Tableau 2 :** Paramètres structuraux expérimentaux, calculés par GAUSS et par ADF.

Les liaisons calculées dans le cas de ce composé sont en bon accord avec les valeurs expérimentales avec une erreur moyenne de 0.15%. Les angles de liaison calculés O(1)-Cu(1) –N(1A) , O(1A)- Cu(1) – N(1A) , O(1)- Cu(1)- N(1) , O(1A)- Cu(1)- N(1) , sont également en très bon accord avec les données expérimentales, bien que présentant une légère différence de 0.08° .

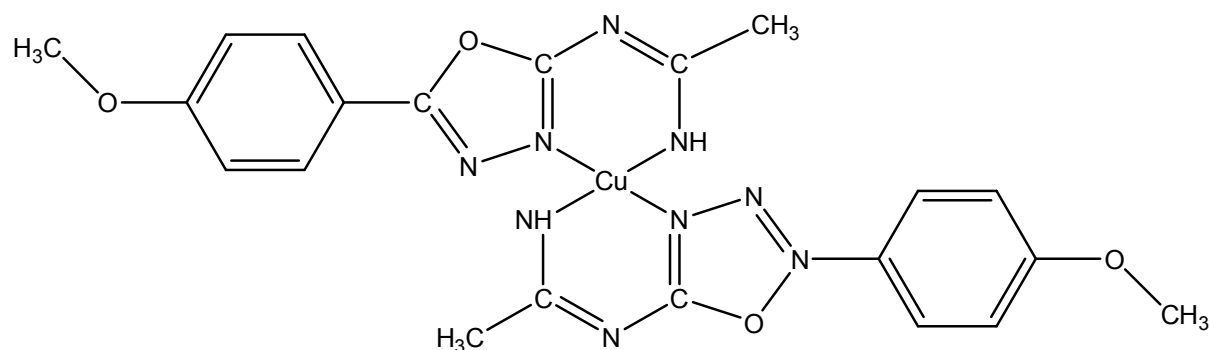
On constate globalement que les différents résultats sont comparables et reflètent de façon correcte l'expérience; on note cependant une surprenante qualité des calculs obtenus par la fonctionnelle BP86-D. De ce fait, celle-ci constitue à nos yeux la meilleure alternative dans le cadre de l'optimisation de la géométrie; aussi allons-nous nous limiter à l'utilisation de celle-ci pour déterminer les géométries optimales de la série de composés analogues.

## **II-4-Etude du complexe du bis {N-[5-(methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]ethanimidamido}avec cuivre(II)**

### **II-4-1- Synthèse et description de la structure**



Le complexe du bis {N-[5-(methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]ethanimidamido} avec le cuivre (que nous noterons complexe 1 pour simplifier), a été préparé par synthèse solvothermique. Dans un récipient en téflon on mélange l'équivalent d'une mole de 2-amino-5-(methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole et d'une mole de sulfate de cuivre dans 18 ml d'acetonitrile. L'ensemble est porté à une température de 160°C dans un four à moufle pendant 72 h. Le complexe a été isolé après filtration, et caractérisé par diffraction des RX [12]. Les paramètres de structure sont rassemblés dans le tableau 3. L'unité moléculaire contient un atome de cuivre au centre, inséré entre deux ligands bi-dentate ayant chacun deux atomes d'azote comme représentée sur la figure 2. L'atome de cuivre est dans un environnement de type  $ML_4$ . Le système est triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$ , il y a un motif par maille élémentaire  $Z=1$ .



**Figure 2 :** Structure du complexe 1 obtenu par RX [12]

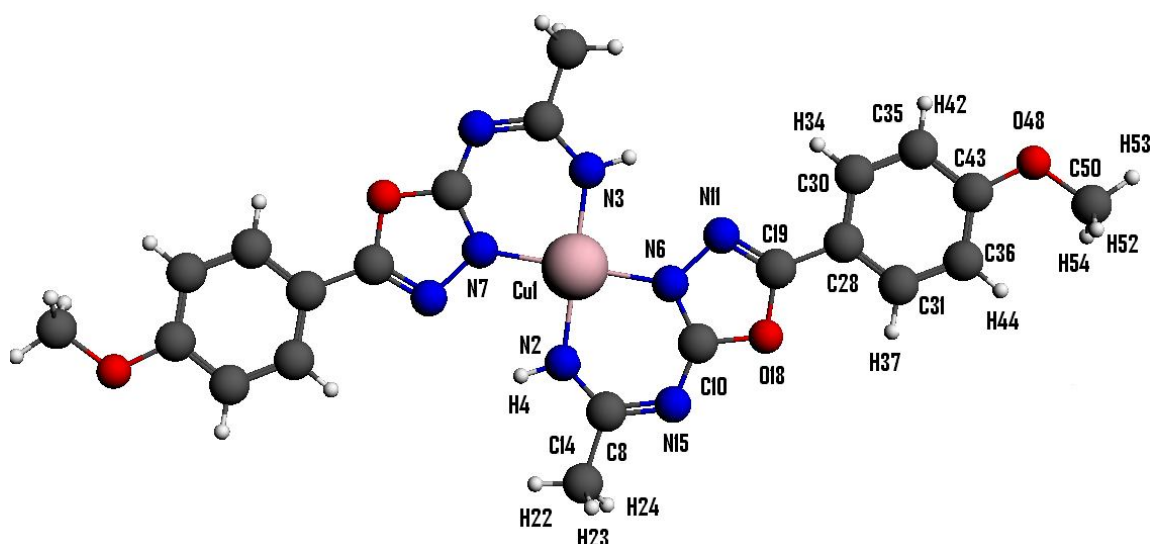
|                       | Complexe 1                   |
|-----------------------|------------------------------|
| Formule empirique     | $[Cu(C_{11}H_{11}N_4O_2)_2]$ |
| Masse, $g\ mol^{-1}$  | 526.02                       |
| Collection T, K       | 120                          |
| Système cristallin    | Triclinique                  |
| Groupe d'espace       | $P\bar{1}$                   |
| $a$ ( $\text{Å}$ )    | 4.9020 (6)                   |
| $b$ ( $\text{Å}$ )    | 11.2083 (14)                 |
| $c$ ( $\text{Å}$ )    | 11.5739 (14)                 |
| $\alpha$ ( $^\circ$ ) | 111.501 (5)                  |
| $\beta$ ( $^\circ$ )  | 99.274 (6)                   |
| $\gamma$ ( $^\circ$ ) | 91.564 (5)                   |
| $V$ ( $\text{Å}^3$ )  | 581.33                       |
| Z                     | 1                            |

**Tableau 3 :** Principales données cristallographiques et paramètres de structure du complexe 1.

## **II-4-2- Étude théorique**

### **II-4-2-1- Structure**

La détermination structurale a été complétée par une étude théorique afin de déterminer le mode de liaison et d'en déduire éventuellement les propriétés physiques. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa formulation relativiste ZORA. La méthode de calcul est basée sur la technique ZORA/TZP/BP86-D moyennant le code ADF 2009.01 [14]. La structure optimisée du complexe 1 est représentée sur la figure 3.



***Figure 3 : Structure optimisée du complexe 1***

Les résultats obtenus après optimisation sont comparés aux résultats expérimentaux comme représentés sur le tableau 4.

| Liaisons (Å°)                    | Expérimentales (Å°) | Calculées (Å°) | Liaisons (Å°)                    | Expérimentales (Å°) | Calculées (Å°) |
|----------------------------------|---------------------|----------------|----------------------------------|---------------------|----------------|
| Cu <sub>1</sub> -N <sub>6</sub>  | 1.9403              | 1.9558         | N <sub>11</sub> -C <sub>19</sub> | 1.2890              | 1.3050         |
| Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>  | 1.9451              | 1.9490         | C <sub>19</sub> -C <sub>28</sub> | 1.4540              | 1.4480         |
| N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>   | 1.3110              | 1.3200         | C <sub>28</sub> -C <sub>31</sub> | 1.3860              | 1.4030         |
| C <sub>8</sub> -N <sub>15</sub>  | 1.3460              | 1.3500         | C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub> | 1.3980              | 1.4110         |
| C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>  | 1.5150              | 1.5110         | C <sub>30</sub> -C <sub>35</sub> | 1.3800              | 1.3850         |
| N <sub>15</sub> -C <sub>10</sub> | 1.3290              | 1.3190         | C <sub>35</sub> -C <sub>43</sub> | 1.3940              | 1.4090         |
| C <sub>10</sub> -N <sub>6</sub>  | 1.3240              | 1.3390         | C <sub>43</sub> -O <sub>48</sub> | 1.3610              | 1.3690         |
| C <sub>10</sub> -O <sub>18</sub> | 1.3700              | 1.3840         | C <sub>43</sub> -C <sub>36</sub> | 1.3900              | 1.4040         |
| N <sub>6</sub> -N <sub>11</sub>  | 1.4050              | 1.3890         | C <sub>36</sub> -C <sub>31</sub> | 1.3880              | 1.3950         |
| O <sub>18</sub> -C <sub>19</sub> | 1.3770              | 1.3770         | O <sub>48</sub> -C <sub>50</sub> | 1.4360              | 1.4330         |

| Angles  | Expérimentaux (°) | Calculés (°) | Angles (°)  | Expérimentaux (°) | Calculés (°) |
|---|-------------------|--------------|---|-------------------|--------------|
| N <sub>6</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>7</sub>   | 180.00            | 180.00       | N <sub>11</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>28</sub> | 127.92            | 128.60       |
| N <sub>2</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>6</sub>   | 87.39             | 88.20        | O <sub>18</sub> -C <sub>19</sub> -C <sub>28</sub> | 119.18            | 118.70       |
| N <sub>6</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>3</sub>   | 92.61             | 91.80        | C <sub>31</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>30</sub> | 118.54            | 119.10       |
| N <sub>2</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>7</sub>   | 92.61             | 91.80        | C <sub>31</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>19</sub> | 121.09            | 120.80       |
| N <sub>3</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>7</sub>   | 87.39             | 88.20        | C <sub>30</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>19</sub> | 120.36            | 120.20       |
| N <sub>3</sub> -Cu <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>   | 180.00            | 180.00       | C <sub>35</sub> -C <sub>30</sub> -C <sub>28</sub> | 120.50            | 120.50       |
| C <sub>8</sub> -N <sub>2</sub> -Cu <sub>1</sub>   | 131.13            | 130.30       | C <sub>30</sub> -C <sub>35</sub> -C <sub>43</sub> | 120.20            | 120.10       |
| N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -N <sub>15</sub>   | 125.48            | 125.70       | O <sub>48</sub> -C <sub>43</sub> -C <sub>36</sub> | 124.78            | 124.30       |
| N <sub>2</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>   | 120.38            | 120.10       | O <sub>48</sub> -C <sub>43</sub> -C <sub>35</sub> | 115.32            | 115.80       |
| N <sub>15</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>  | 114.13            | 114.20       | C <sub>36</sub> -C <sub>43</sub> -C <sub>35</sub> | 119.90            | 120.00       |
| C <sub>8</sub> -N <sub>15</sub> -C <sub>10</sub>  | 118.09            | 118.90       | C <sub>31</sub> -C <sub>36</sub> -C <sub>43</sub> | 119.20            | 119.60       |
| N <sub>15</sub> -C <sub>10</sub> -N <sub>6</sub>  | 133.31            | 133.50       | C <sub>28</sub> -C <sub>31</sub> -C <sub>36</sub> | 121.60            | 120.80       |
| N <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -O <sub>18</sub>  | 109.26            | 108.30       | C <sub>43</sub> -O <sub>48</sub> -C <sub>50</sub> | 117.41            | 116.60       |
| N <sub>15</sub> -C <sub>10</sub> -O <sub>18</sub> | 117.43            | 118.20       | C <sub>10</sub> -O <sub>18</sub> -C <sub>19</sub> | 104.03            | 104.30       |
| C <sub>10</sub> -N <sub>6</sub> -N <sub>11</sub>  | 108.50            | 109.30       | C <sub>19</sub> -N <sub>11</sub> -N <sub>6</sub>  | 105.28            | 105.50       |
| C <sub>10</sub> -N <sub>6</sub> -Cu <sub>1</sub>  | 124.23            | 123.30       | N <sub>11</sub> -C <sub>19</sub> -O <sub>18</sub> | 112.90            | 112.70       |
| N <sub>11</sub> -N <sub>6</sub> -Cu <sub>1</sub>  | 126.65            | 127.50       |   |                   |              |

**Tableau 4:** Paramètres structuraux du complexe 1

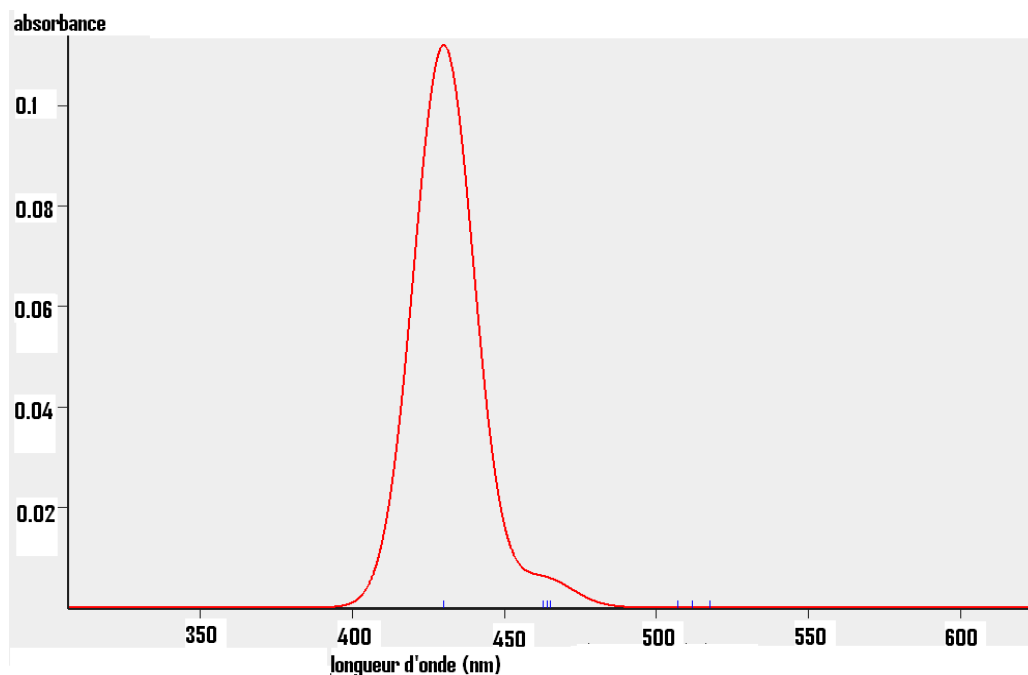
Les résultats de l'optimisation de la géométrie moléculaire sont en bon accord avec les données expérimentales, (les longueurs et les angles de liaisons sont estimés avec une erreur de 0.5%, 0.01° respectivement). A cet effet, nous avons mis en exergue, l'importance des corrections relativistes dans la prédiction des géométries moléculaires modélisées lorsqu'il s'agit des systèmes renfermant des métaux de transitions.

Le complexe 1 a une géométrie plane carrée avec le cœur CuN<sub>4</sub>, le Cu central est coordonné par deux ligands bi-dentate ayant chacun deux atomes d'azote en configuration cis. Les angles de liaisons autour de Cu (II) sont N<sub>2</sub>-Cu<sub>1</sub>-N<sub>6</sub> 88.2°, N<sub>6</sub>-Cu<sub>1</sub>-N<sub>3</sub> 91.8°, N<sub>3</sub>-Cu<sub>1</sub>-

$N_2$   $180^\circ$  et  $N_6-Cu_1-N_7$   $180^\circ$ , lesquels sont très proche ou identique à  $90^\circ/180^\circ$ , indiquent une légère déformation de la configuration plan carré.

#### **II-4-2-2- Propriétés optiques**

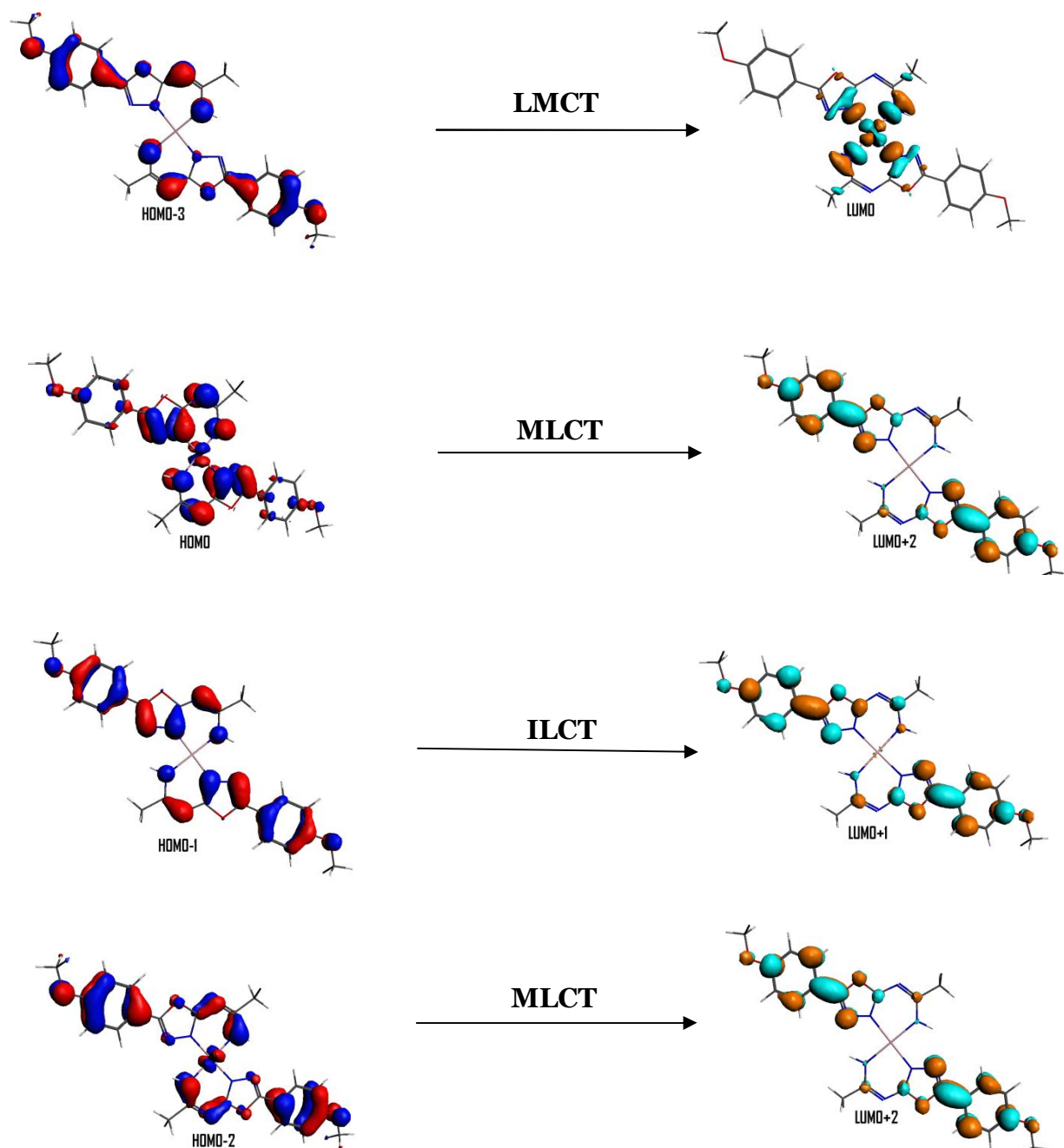
Pour déterminer les propriétés optiques du complexe 1, nous avons entrepris un calcul TDDFT. Trois transitions de basses énergies ont été obtenues, à  $\lambda=434$  nm (absorbance = 0.1120), à  $\lambda= 462$  nm (absorbance =0.0058) et à  $\lambda=466$  nm (absorbance =  $5 \times 10^{-6}$ ). Une analyse qualitative de ces transitions est décrite ci-après.



***Figure 4 : Spectre d'absorption calculé du complexe 1***

A partir du spectre d'absorption calculé qui est représenté sur la figure 4 on relève la bande de longueur d'onde égale à 466 nm (absorbance =  $5 \times 10^{-6}$ ), qui est principalement associée à une transition de type  $\beta$ -spin HOMO-3 à  $\beta$ -spin LUMO (99,9%). L'orbitale  $\beta$ -spin HOMO-3 est constituée principalement d'orbitales de ligand avec un caractère  $\pi$  prédominant, et une faible participation des orbitales du cuivre (voir la figure 5). Par contre l'orbitale  $\beta$ -spin LUMO est constituée principalement d'orbitales métalliques d. Cette transition est

attribuée à un transfert de charge de type ligand  $\pi$  vers le métal, c'est un transfert de type (LMCT). Pour la bande à 462nm (absorbance = 0.0058), elle est principalement associée à la transition de l'orbitale HOMO de spin  $\beta$  à l'orbitale LUMO+2 de même spin avec un taux de participation de 92% et 6,2% de la transition de  $\beta$ -spin HOMO-1 à  $\beta$ -spin LUMO+1. Son caractère est de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . C'est un transfert de type intra-ligand charge transfert (ILCT).



**Figure 5 :** Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du complexe 1.

Sur le tableau 5 nous résumons les principales transitions optiques observées. De la même façon nous déterminons le caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la bande à 435 nm (absorbance = 0.1120), et le caractère  $d \rightarrow \pi^*$ .

| $\lambda$ (nm) | absorbance         | transition  | Composition (%)     | Caractère            |
|----------------|--------------------|---|---------------------|----------------------|
| 466            | $5 \times 10^{-6}$ | HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO   | 99.9                | LMCT                 |
| 462            | 0.0058             | HOMO $\rightarrow$ LUMO+2<br>HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1<br>HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 | 92.8<br>6.2<br>0.3  | MLCT<br>ILCT<br>MLCT |
| 435            | 0.1120             | HOMO $\rightarrow$ LUMO+2<br>HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1<br>HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 | 81.7<br>17.9<br>0.2 | MLCT<br>ILCT<br>MLCT |

**Tableau 5 : Principales transitions calculées pour le complexe 1**

Pour analyser l'influence du métal dans ce type de molécules, nous avons élargi nos calculs aux éléments de la série des métaux de transition.

## **II-5- Etude théorique du complexe du bis {N-[5-(methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]ethanimidamido} avec nickel et zinc**

### **II-5-1- Structure**

En substituant le cuivre par le nickel (complexe 2) et le zinc (complexe 3), nous obtenons des composés à couches fermées. Les calculs sont alors obtenus uniquement dans le formalisme restreint, avec les mêmes fonctionnelles et bases que précédemment.

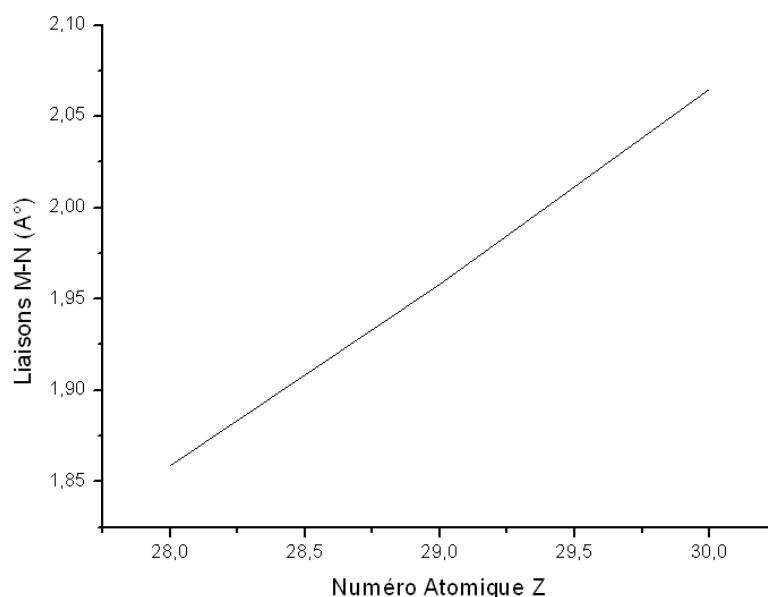
Les résultats obtenus après optimisation des géométries sont représentés sur le tableau 6.

| Liaisons (Å°)    | Complexe 2 | Complexe 1 | Complexe 3 |
|------------------|------------|------------|------------|
| M-N <sub>2</sub> | 1.862      | 1.949      | 1.987      |
| M-N <sub>6</sub> | 1.859      | 1.958      | 2.065      |

| Angles (°)  | Complexe 2 | Complexe 1 | Complexe 3 |
|---|------------|------------|------------|
| N <sub>6</sub> -M-N <sub>3</sub>                  | 90.4       | 91.8       | 92.8       |
| N <sub>6</sub> -M-N <sub>2</sub>                  | 89.6       | 88.2       | 87.2       |
| M- N <sub>6</sub> -N <sub>11</sub>                | 126.6      | 127.5      | 129.3      |
| M- N <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>                | 124.4      | 123.5      | 121.7      |
| C <sub>8</sub> - N <sub>15</sub> -C <sub>10</sub> | 117.1      | 118.9      | 120.6      |

**Tableau 6 :** Paramètres structuraux des complexes 1,2 et 3

La comparaison des paramètres structuraux calculés des différents complexes montre, comme attendu, que la distance M-N varie proportionnellement avec le nombre atomique de chaque métal comme illustré sur la figure 6. Les valeurs des angles N<sub>6</sub>-M-N<sub>3</sub> et N<sub>6</sub>-M-N<sub>2</sub> du tableau 6 indiquent que la configuration de la géométrie plane carrée idéale est plus proche du complexe 2 que des complexes 1 et 3.



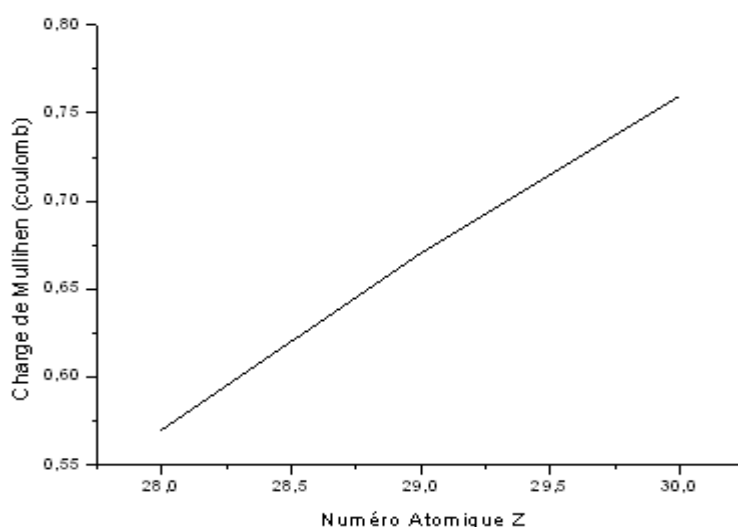
**Figure 6 :** Variation de la liaison M-N en fonction du numéro atomique Z

Pour mieux comprendre la structure électronique de tels systèmes, nous avons procédé à une analyse de Mulliken. Nous reportons dans le tableau 7 suivant, les résultats du calcul obtenu pour les différents complexes étudiés.

|    | Etat de spin | Charge de Mulliken | Densité de spin |
|----|--------------|--------------------|-----------------|
| Ni | Singulet     | 0.5709             | /               |
| Cu | Doublet      | 0.6792             | 0.5312          |
| Zn | Singulet     | 0.7614             | /               |

**Tableau 7 :** *Distribution de charges et densité de spin des complexes 1, 2 et 3*

La figure 7 illustre la variation de charge de Mulliken en fonction du nombre atomique.



**Figure 7 :** *Variation de charge de Mulliken en fonction du numéro atomique Z*

Nous constatons que la charge portée par l'atome métallique traduit une donation électronique du ligand vers le métal dont la transition de l'HOMO-3 vers la LUMO est représentative (figure 5). D'un autre côté la représentation de la transition HOMO vers la LUMO+2 indique que le composé est sujet à une rétro-donation du métal vers le ligand. En ce qui concerne la densité de spin, la valeur de 0.53 confirme le caractère magnétique du complexe 1 contrairement aux deux autres. En résumé bien que notre composé soit magnétique il est aussi sujet à une manifestation d'échange électronique entre le métal et le ligand.

Dans le but d'étudier la stabilité relative de ces complexes nous avons calculé leurs énergies totales portées sur le tableau 8. Il en ressort qu'à 2 eV près le complexe du nickel



semble légèrement plus stable. Il présente cependant un gap inférieur à celui du complexe du zinc ou du cuivre que nous avons représenté sur la figure 8.

| Energie (eV)                        | Composé 2/Ni | Composé 1/Cu | Composé 3/Zn |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Energie totale de liaisons          | -371.98      | -369.06      | -367.41      |
| Répulsion de Pauli                  | 1587.90      | 1576.00      | 1570.00      |
| Interaction électrostatique         | -334.70      | -330.42      | -328.54      |
| Interaction stériques               | 1253.20      | 1245.47      | 1241.56      |
| Energie d'interaction des orbitales | -1623.18     | -1612.60     | -1606.90     |

Tableau 8: Energies des complexes 1, 2 et 3

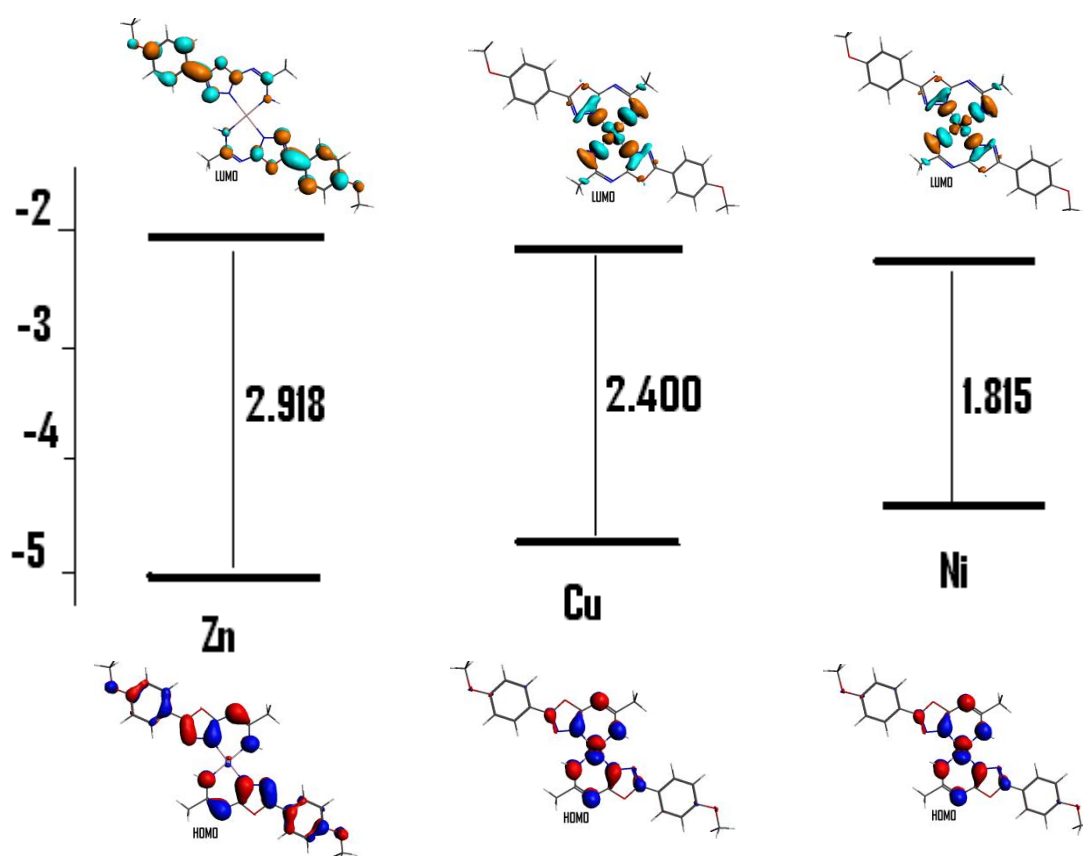


Figure 8 : Gap des trois complexes (eV)

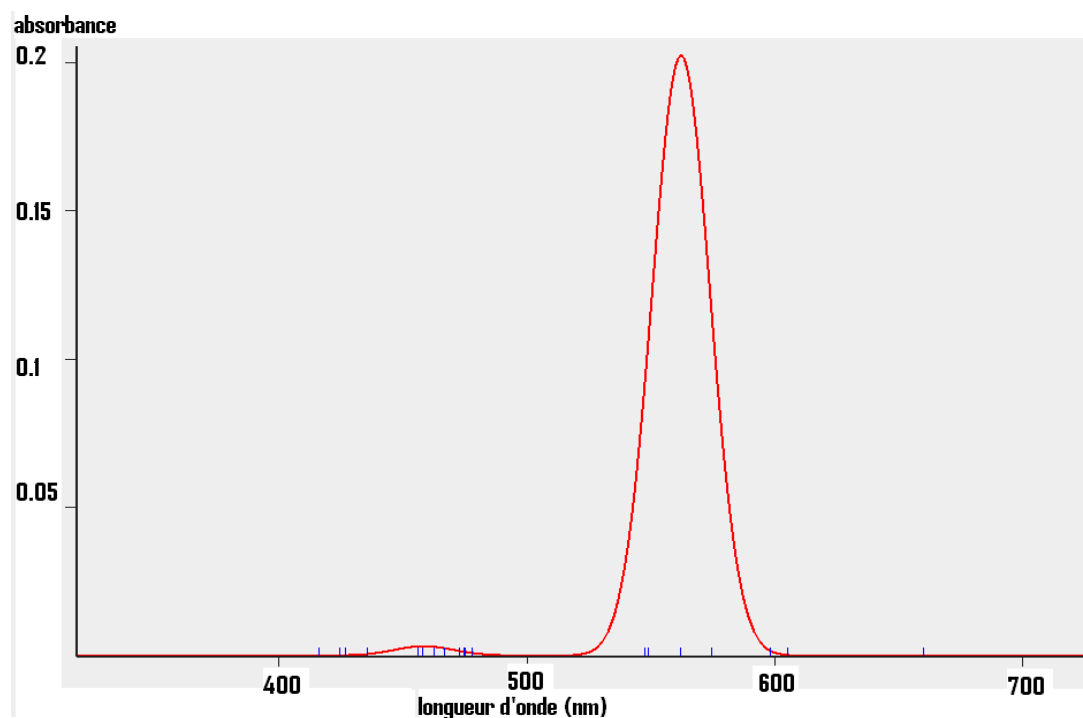
## **II-5-2- Propriétés optiques**

### **II-5-2-1- Complexe du Nickel**

La figure 9 représente le spectre UV visible calculé du complexe du Ni. Les deux bandes de plus basses énergies apparaissent à  $\lambda=560\text{nm}$  (absorbance=0.2028), et  $\lambda= 460 \text{ nm}$  (absorbance =0.0031).

La bande à 560nm est associée à la transition HOMO  $\rightarrow$ LUMO+2 (98.2%). La HOMO centré sur le métal a un caractère d prépondérant. La participation du ligand dans cette orbitale est faible. La LUMO+2 a un caractère  $\pi^*$ . Cette transition est attribuée à un transfert de charge des orbitales d du métal vers le ligand  $\pi^*$ . C'est un transfert de type (MLCT) représenté sur la figure 10.

A 460 nm la bande est associée à deux transitions de même type, elle s'agit de la HOMO à la LUMO+3, et de la HOMO à la LUMO+5. Elles qui participent aussi au transfert de type MLCT (voir figure 10).

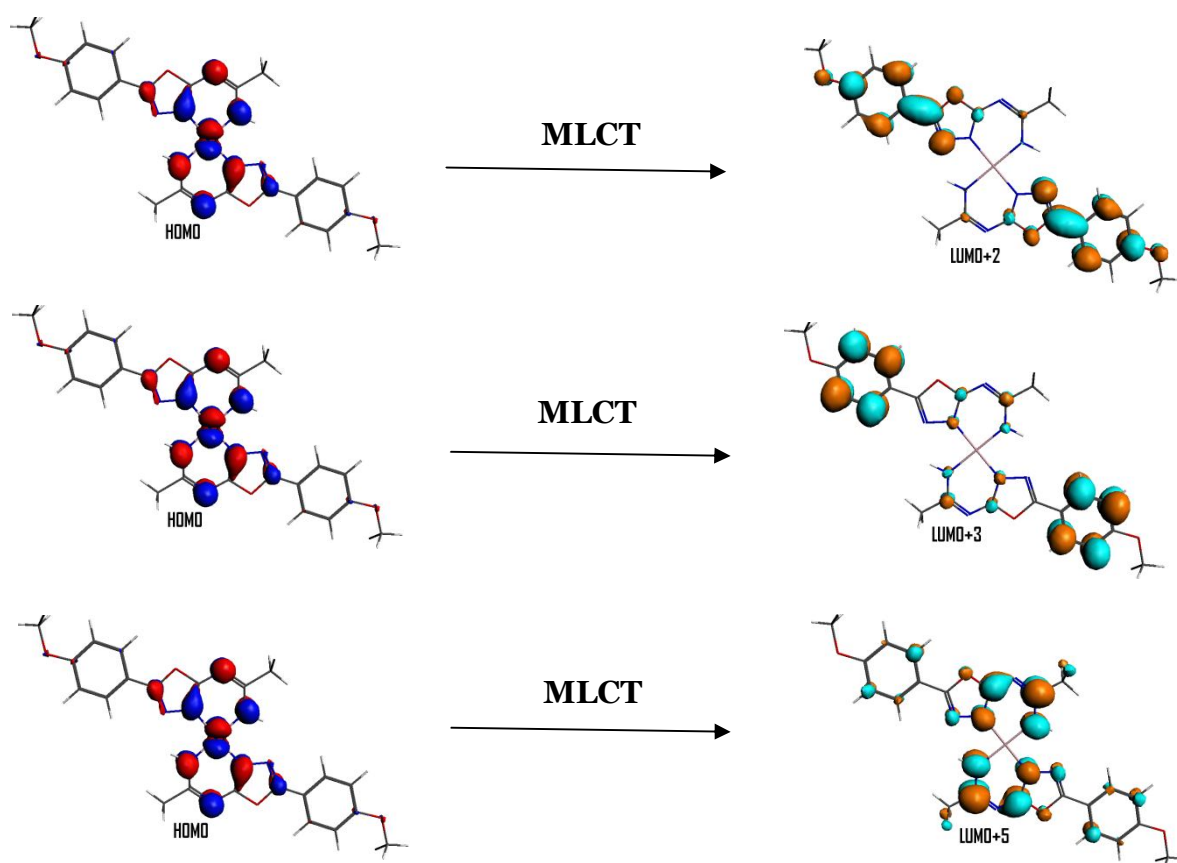


***Figure 9 : Spectre d'absorption calculé du complexe 2***

Les principales transitions calculées du complexe 2 sont résumées dans le tableau 9 suivant :

| $\lambda$ (nm) | absorbance | transition   | Composition (%) | Caractère    |
|----------------|------------|--|-----------------|--------------|
| 560            | 0.2028     | HOMO $\longrightarrow$ LUMO+2                                  | 98.2            | MLCT         |
| 460            | 0.0031     | HOMO $\longrightarrow$ LUMO+3<br>HOMO $\longrightarrow$ LUMO+5 | 98.5<br>0.9     | MLCT<br>MLCT |

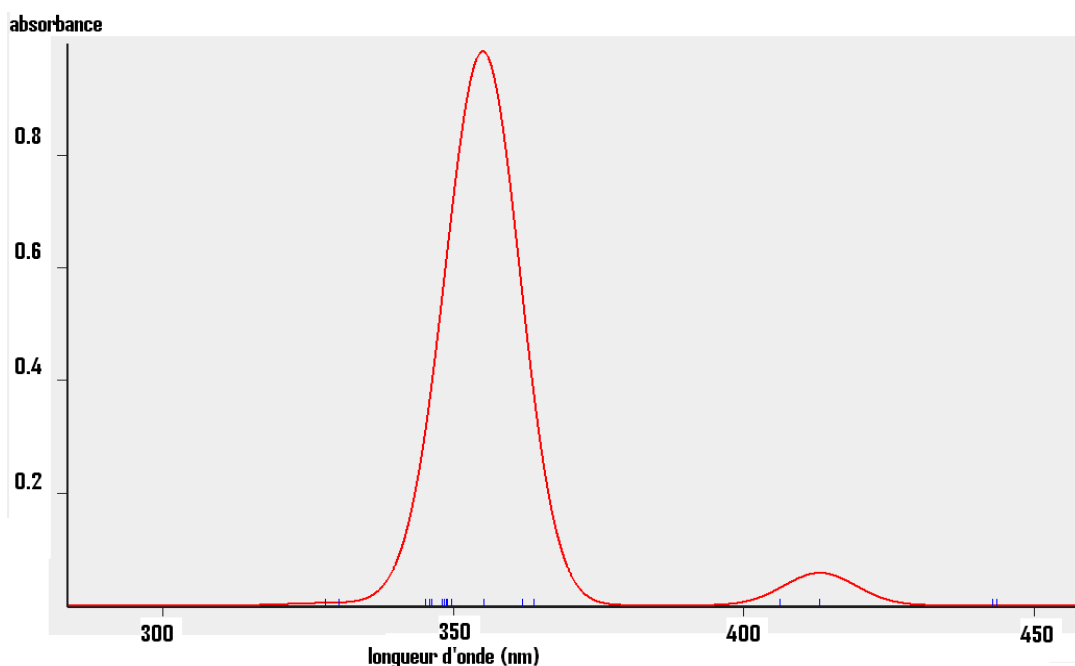
**Tableau 9** : Principales transitions calculées pour le complexe 2



**Figure 10** : Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du complexe 2.

### II-5-2-2- Complexe du Zinc

Les cinq bandes de plus basse énergies ont été obtenues à  $\lambda=417$  nm (absorbance = 0.05771),  $\lambda= 355$  nm (absorbance =0.9454).  $\lambda=349$  nm (absorbance = 0.066),  $\lambda= 346$  nm (absorbance =0.0002 nm) et  $\lambda=328$ nm (absorbance = 0.0042) (figure 11).



**Figure 11 :** *Spectre d'absorption calculé du composé 3*

La bande à 417 nm, est associée à deux transitions :

- HOMO à LUMO+1 (70.2 %)
- HOMO-1 à LUMO (29.72 %)

Ces transitions sont de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Quatre autres transitions de même type apparaissent à 355 nm. Il s'agit des transitions HOMO-1 à LUMO (60.9%), HOMO à LUMO+1(24.6%), HOMO-3 à LUMO+1(7.2%) et HOMO à LUMO+3(3.5 %).

Pour la bande à 349 nm il y a quatre transitions :

- HOMO à LUMO+3 (81.2%).
- HOMO-1 à LUMO+2 (13.3%).
- HOMO-1 à LUMO (2.5%) et HOMO à LUMO+1(1.1%), ces transitions sont de type

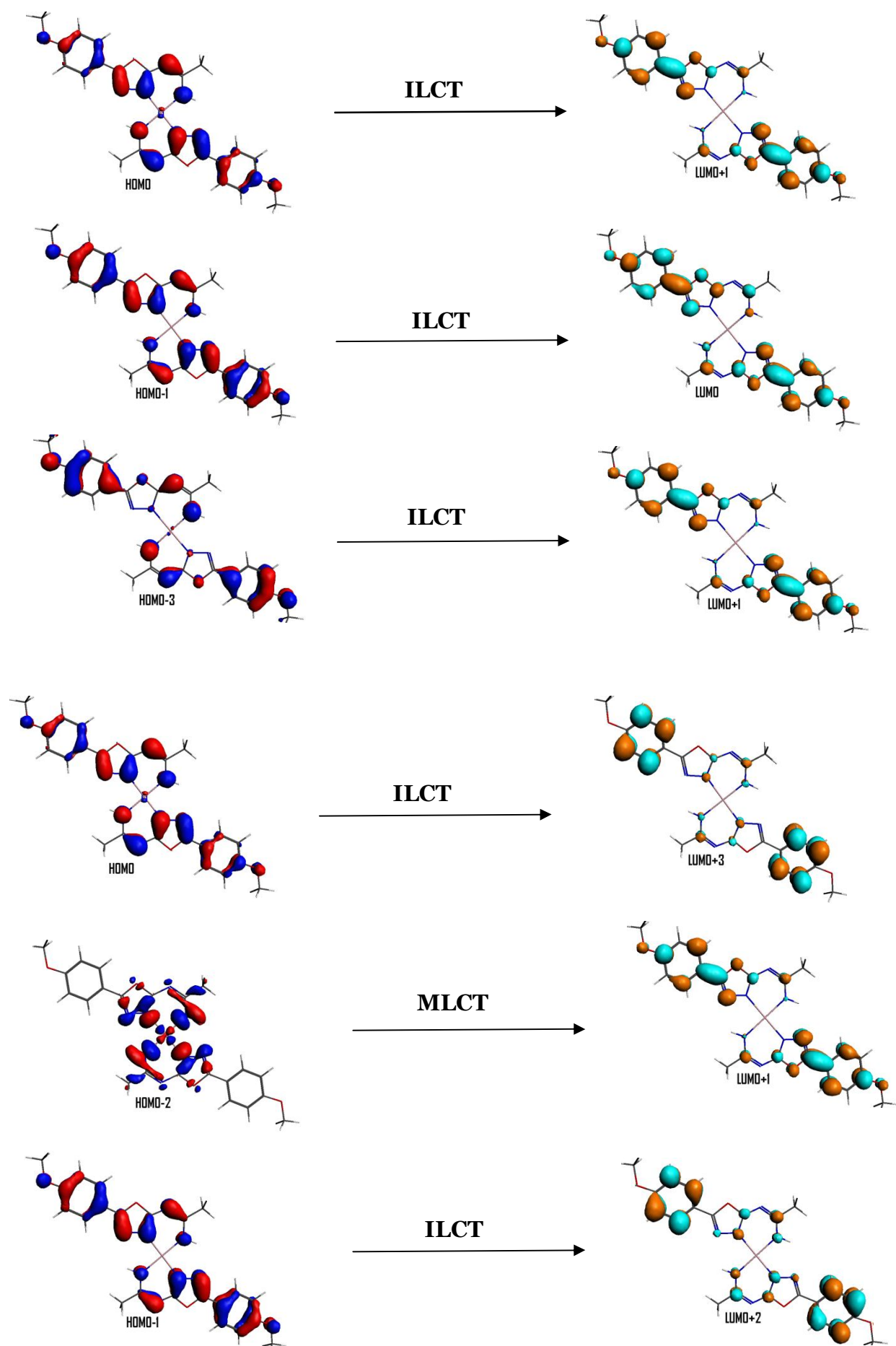
$\pi \rightarrow \pi^*$ .

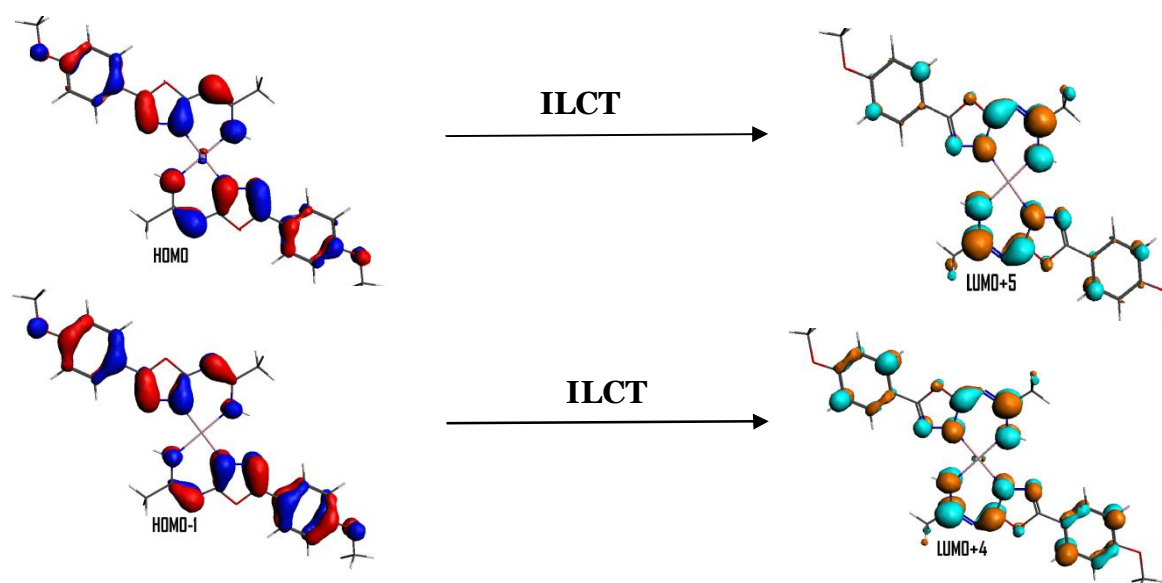
A 346 nm une transition de type  $d \rightarrow \pi^*$  (MLCT) est associée totalement au passage de la HOMO-2 à LUMO+1(99.9%) avec un caractère d centré sur le métal dans la HOMO-2.

Finalement la bande de la longueur d'onde 328 nm est encore associée à quatre transitions HOMO à LUMO+5 (46.5%), HOMO-1 à LUMO+2 (35.1%), HOMO-1 à LUMO+4 (12.4%) et HOMO à LUMO+3(3.1%), les orbitales LUMO+5, LUMO+4 sont aussi des orbitales  $\pi^*$ , ces transitions renforcent le caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Pour une vision moins encombrée des diverses type de transition nous avons résumé toutes ces valeurs dans le tableau 10 suivant suivi des figures représentant les orbitales moléculaires responsables dans ces bandes optiques (figure 12).

| $\lambda$ (nm) | absorbance | transition                  | Composition (%) | Caractère |
|----------------|------------|-----------------------------|-----------------|-----------|
| 417            | 0.0577     | HOMO $\rightarrow$ LUMO+1   | 70.2            | ILCT      |
|                |            | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO   | 29.7            | ILCT      |
| 355            | 0.9454     | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO   | 60.9            | ILCT      |
|                |            | HOMO $\rightarrow$ LUMO+1   | 24.6            | ILCT      |
|                |            | HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 | 7.2             | ILCT      |
|                |            | HOMO $\rightarrow$ LUMO+3   | 3.5             | ILCT      |
| 349            | 0.066      | HOMO $\rightarrow$ LUMO+3   | 81.2            | ILCT      |
|                |            | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 | 13.3            | ILCT      |
|                |            | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO   | 2.5             | ILCT      |
|                |            | HOMO $\rightarrow$ LUMO+1   | 1.1             | ILCT      |
| 346            | 0.0002     | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 | 99.9            | MLCT      |
| 328            | 0.0042     | HOMO $\rightarrow$ LUMO+5   | 46.5            | ILCT      |
|                |            | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 | 35.1            | ILCT      |
|                |            | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+4 | 12.4            | ILCT      |
|                |            | HOMO $\rightarrow$ LUMO+3   | 3.1             | ILCT      |

**Tableau 10** : Principales transitions calculées pour le complexe 3





**Figure 12** : Orbitales frontières responsables des principales transitions calculées du complexe 3.

### II-5-1- Description des orbitales frontières responsables des différentes transitions de chaque complexe

Pour identifier les orbitales qui contribuent aux transferts de charges de type MLCT, LMCT ou ILCT nous avons représenté sous forme de tableaux, pour chaque complexe, le taux de participation calculé, l'énergie, la symétrie de chaque orbitale atomique dans les orbitales moléculaires concernées. Les tableaux (11,12 et 13) sont regroupés en annexe.

Pour le complexe du cuivre les orbitales qui ont des contributions sur le métal sont : la HOMO (9.88%), la HOMO-2 (9.33%) et la LUMO (53.92%) qui confirment son caractère LMCT.

Pour le complexe du nickel la HOMO a une contribution de 50.55% sur le métal donc un fort transfert de charge de type MLCT.

Par contre la contribution des orbitales d du métal sur les orbitales moléculaires responsables des transitions dans le complexe du zinc sont négligeables, dans ce cas il s'agit d'un transfert de type ILCT.

## **Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons relaté brièvement le mode d'utilisation du code ADF dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante (DFT) et dépendante du temps (TD-DFT). Nous avons exposé les résultats concernant la géométrie des différents complexes étudiés. Les longueurs des liaisons autour du métal augmentent avec son numéro atomique. Sur la base du caractère de chacune des orbitales obtenues nous avons identifié le type de transition optique et les orbitales qui en sont responsables. Nos composés se révèlent être des complexes à transfert de charge de type MLCT.



*Chapitre III :*

*Electrodéposition de L'oxyde de Zinc (ZnO)*

*sur ITO*

## ***Chapitre III : Electrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO) sur ITO***

### **III-1- Introduction**

L'oxyde de zinc fait l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines des sciences et technologies. Pendant longtemps, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont limitées aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique alors que ces dernières années, ce matériau suscite un très vif intérêt de la part des chercheurs. Cet engouement croissant est principalement dû à ses multiples propriétés: haute résistivité, grande capacité calorifique, grande conductivité thermique, constante diélectrique moyenne, faible absorption d'eau, forte absorption des rayonnements ultraviolets. L'aspect qui nous intéresse pour ce matériau concerne son application dans le domaine photovoltaïque.

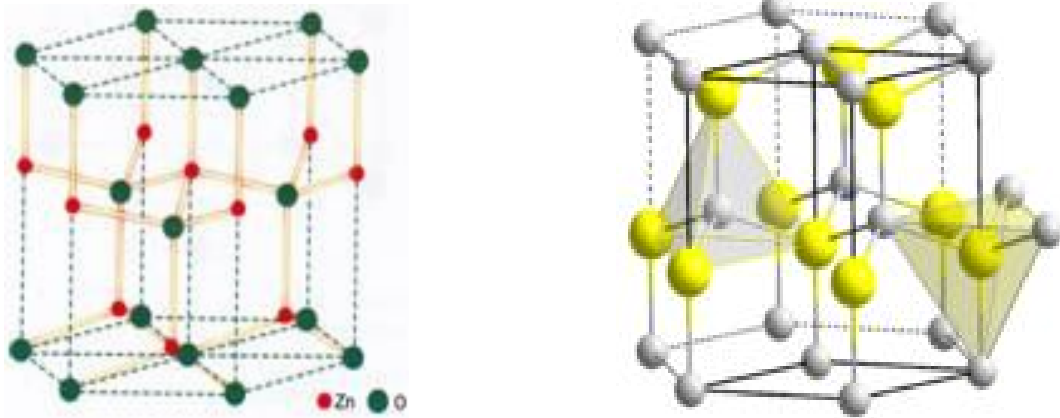
## **III-2- Oxyde de zinc**

### **III-2-1- Propriétés structurales**

L'oxyde de zinc cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [1,2].

La figure 1 représente la structure cristalline de ZnO.

Les paramètres de maille  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,12 \text{ \AA}$ .



***Figure 1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.***

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre.

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes, de section hexagonale et en paillettes.

### **III-2-2- Propriétés électriques**

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup> ; il présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande

interdite [3]. Ce " gap " varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [4,5].

### **III-2-3- Propriétés optiques et luminescence**

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive est égal à 2 [6]. Sous sa forme en couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [7,8].

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence.

Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [9]. Fons et coll. [10] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [11] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

### **III-2-4- Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dépend de sa nature chimique. L'efficacité de l'oxyde de zinc à jouer ce rôle dépend de son mode de préparation. Il est essentiellement dû au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels, ...) [12]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piègeur et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [13,14]. En suspension dans l'eau, il peut être catalyseur photochimique dans un certain nombre de réactions comme

l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [15] ou encore l'oxydation des phénols [16]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [17].

### **III-3- Applications de l'oxyde de zinc en couches minces**

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [18], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [19] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [20]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface grâce à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [21]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [22]. Nanto et coll. [23] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière) et dans des cellules solaires [24,25].

### **III-4- Définition d'une cellule photovoltaïque**

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère une tension électrique, donc basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu. Les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-

conducteurs à base de silicium (Si), de sulfure de cadmium (CdS), de tellure de cadmium (CdTe) ou d'autres oxydes tels le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et l'oxyde de zinc (ZnO).

### **III-4-1- Types de cellules photovoltaïques**

On distingue deux grandes classes selon la nature des matériaux utilisés : les cellules photovoltaïques inorganiques et les cellules photovoltaïques organiques :

#### **III-4-1-1- Cellules photovoltaïques inorganiques**

Les cellules photovoltaïques inorganiques (au silicium), représentent 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires, la technologie de cette filière est la plus avancée. Il existe trois grands types [26,27] :

- Cellules au Silicium monocristallin.
- Cellules au Silicium polycristallin.
- Cellules au Silicium amorphe hydrogéné.

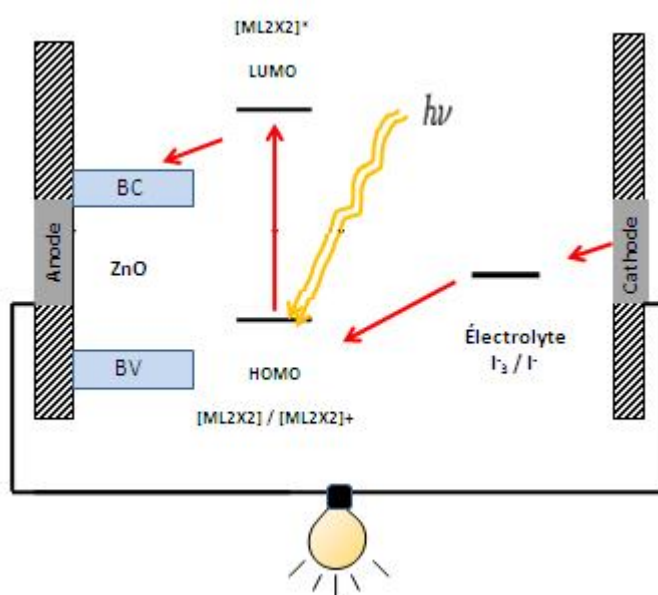
#### **III-4-1-2- Cellules photovoltaïques organiques**

Les semi-conducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au silicium du fait d'un coût de production plus faible. Les techniques de production employées pour les molécules organiques présentent une mise en œuvre moins onéreuse que celles de silicium cristallin. Il existe trois sortes de ce genre de cellules :

- Cellules photovoltaïques à base de matériaux moléculaires.
- Cellules photovoltaïques à base de polymères.
- Cellules photovoltaïques à base de matériaux obtenus par voie électrochimique [27,28].

Parmi les différents types de cellules, nous nous intéressons uniquement au dernier. Inspirés par la photosynthèse, Grätzel et coll [29] ont mis au point ces cellules qui sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un semi-conducteur inorganique [30,31].

L'absorption de la lumière par des molécules de colorant greffées à la surface de l'oxyde métallique provoque un passage des électrons de l'état fondamental  $[ML_2X_2]$  à l'état excité  $[ML_2X_2]^*$  (figure 2). Les électrons sont ensuite injectés dans la bande de conduction de l'oxyde ayant un niveau énergétique proche de celui de l'état excité. Un processus d'oxydoréduction se met en route dans la solution et permet d'intercepter le retour des électrons vers l'état  $[ML_2X_2]^+$  en réduisant rapidement le colorant oxydé. La tension aux bornes de la cellule provient de la différence entre le niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel d'oxydoréduction de la solution.



**Figure 2 :** Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant

Le choix du colorant et de l'oxyde de la solution est crucial pour produire des cellules de bonne qualité. Le meilleur rendement mesuré et certifié par le centre de test de mesures (NREL) aux Etats-Unis est de 10,4 % [32]. Des tests de stabilité effectués par le même organisme montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. C'est pourquoi les cellules de Grätzel dont le coût de fabrication est modéré sont aujourd'hui au stade de la commercialisation. Pour nous, il s'agit d'obtenir des dépôts de ZnO par voie électrochimique.

### **III-5- Préparation de l'oxyde de zinc**

Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont :

- le dépôt chimique en solution [33],
- l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [34],
- la voie sol-gel [35].

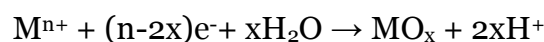
Dans le cadre de notre travail, nous avons privilégié la deuxième technique, à savoir le dépôt par voie électrochimique pour former des films minces d'oxyde de zinc de haute qualité en agissant sur les différents paramètres variables (le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse.

### **III-6- Electrodéposition des oxydes**

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction déclenchée par une source de courant.

La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par électrodéposition cathodique peut être divisée en deux catégories différentes [36]:

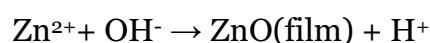
- Dans le premier cas, le précurseur du couple oxydoréducteur est l'espèce du métal, comme illustré dans la réaction suivante :



- Dans le second cas, le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur AO tels que, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode à l'état d'oxyde ou d'hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode. Dans ce cas, on peut citer l'exemple que nous avons utilisé de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc, en présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [37] selon :





### **III-7 -Dispositifs expérimentaux**

Le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches, comme les différents produits chimiques, les électrodes, les cellules électrochimiques, le montage électrochimique est présenté ci-après.

#### **III-7-1- Electrodes**

Les électrodes utilisées sont :

- Electrode de référence : toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$  ;  $E_{\text{cal}} = 0.244\text{V} / \text{ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). L'électrode de référence est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.
- Electrode auxiliaire : ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un ressort de platine d'une aire de  $1\text{ cm}^2$ . Le ressort de platine est maintenu parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.
- Electrode de travail : l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est recouverte de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  dopé à l'iodine ITO (Iodine doped Tin Oxide), avec une surface de  $1.0\text{ cm}^2$ .

#### **III-7-2- Cellule électrochimique**

La cellule électrochimique utilisée est en verre pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Sa capacité volumique est de 50 ml, volume suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables durant l'électrolyse.

#### **III-7-3- Appareillage et montage électrochimique**

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) relié à un micro-ordinateur doté d'un logiciel

Voltmaster qui commande le potentiostat. Le potentiostat nous permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice-versa.

La figure 3 présente le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films d'oxyde de zinc sur l'électrode de travail et pour leur étude électrochimique.



*Figure 3 : Montage expérimental électrochimique*

### **III-8- Résultats et discussion de l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur (ITO) par voie électrochimique.**

Dans cette partie nous discuterons et interpréterons l'essentiel des résultats obtenus concernant l'élaboration des couches de l'oxyde de zinc sur le verre conducteur ITO par la méthode électrochimique. Nous exposerons également leurs caractérisations morphologiques et électrochimiques, en insistant sur l'étude comparative entre les différentes couches obtenues en fonction du pH, le potentiel, la température et la concentration.

Cette technique permet de suivre les différentes étapes de formation des films et aussi de déterminer les potentiels les plus adéquats pour effectuer les dépôts.

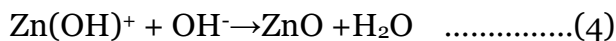
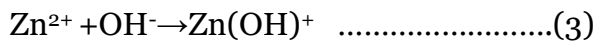
Des essais préliminaires sont effectués afin de déterminer les meilleurs paramètres pour le tracé des voltamogrammes et définir les conditions optimales pour l'obtention des dépôts escomptés.

### **Essai 01**

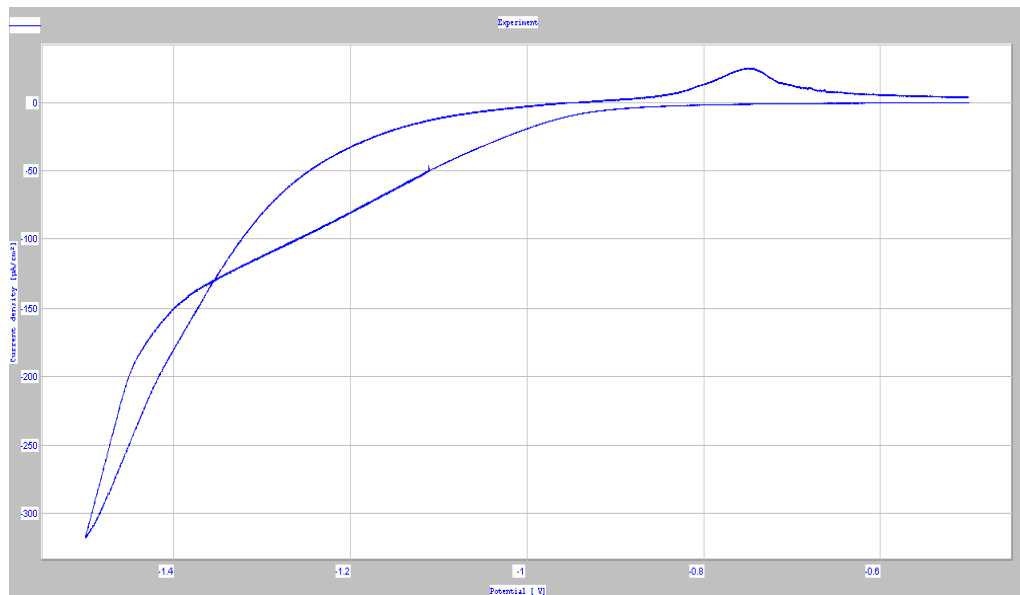
La solution de  $Zn(NO_3)_2$  0,1M est préparée dans l'eau pure. La réaction se fait à température ambiante et sans prendre en considération le pH.

La plaque de verre (ITO) est nettoyée par ultrasons dans l'acétone pour enlever tout résidu organique.

Les ions hydroxyde sont produits par la réduction des ions nitrate et de l'oxygène dissous (équations 1 et 2) à l'interface électrode/solution. En conséquence, l'hydroxyde de zinc se forme au voisinage de la surface de l'ITO (équations 3) et se dépose déshydraté sous forme de ZnO sur l'électrode (équation 4).



dont le voltamogramme (figure 4) est réalisé sur une plage de tension comprise entre -1500 et -500 mV avec une vitesse de balayage de 100 mV/s, et traduit la formation d'un film d'oxyde de zinc à partir des conditions opératoires précédentes. Il représente aussi le comportement électrochimique de ce film :



**Figure 4 :** Voltamogramme de dépôt de ZnO sur électrode ITO

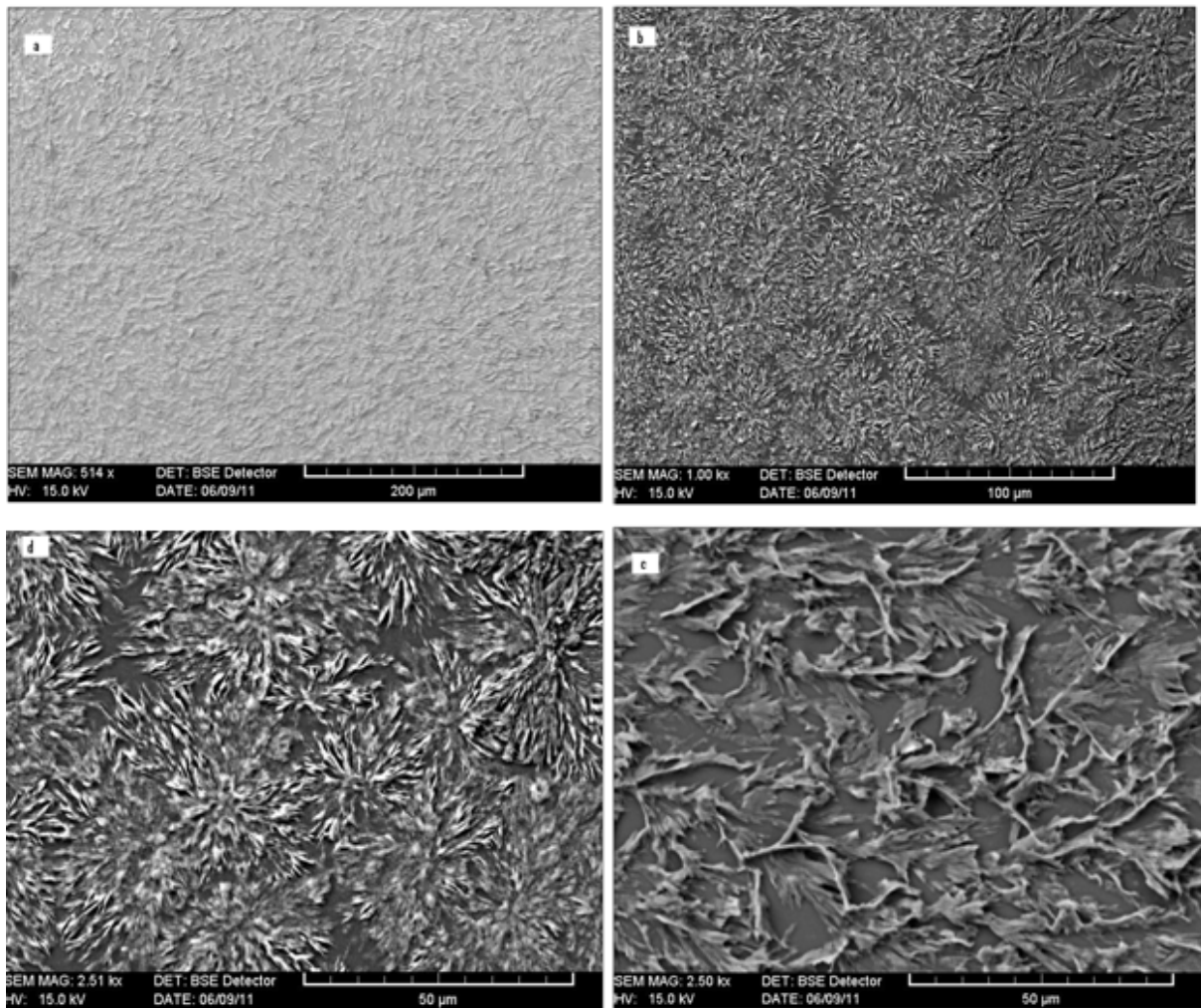
Lors du balayage initial dans la branche aller du cycle, aucun pic n'a été observé mis à part la génération d'un courant important vers les potentiels cathodiques. La branche retour du cycle se distingue par l'apparition d'un pic très bien marqué aux alentours de -700 mV. En traçant le voltamogramme jusqu'à 0 V, aucun autre pic n'est observé.

Le courant cathodique intense observé peut être imputé à la réaction de réduction des ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  alors que le pic anodique observé peut être attribué à l'oxydation de Zn en  $\text{Zn}^{2+}$ .

### **Caractérisation micrographique par MEB**

Nous avons utilisé le Microscope Electronique à Balayage (TESCAN) du Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux de l'université de Constantine. Le MEB est à filament de tungstène, il opère sous un vide de  $7 \times 10^{-3}$  Pa et sous des tensions d'accélération de 5 à 30 kV. Sa résolution nominale est de 10 nm.

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) des couches de l'oxyde de zinc préparées précédemment permet de visualiser l'aspect morphologique de ces couches à savoir l'uniformité et la taille approximative des agrégats. Les réponses obtenues par MEB sont données dans la figure 5.



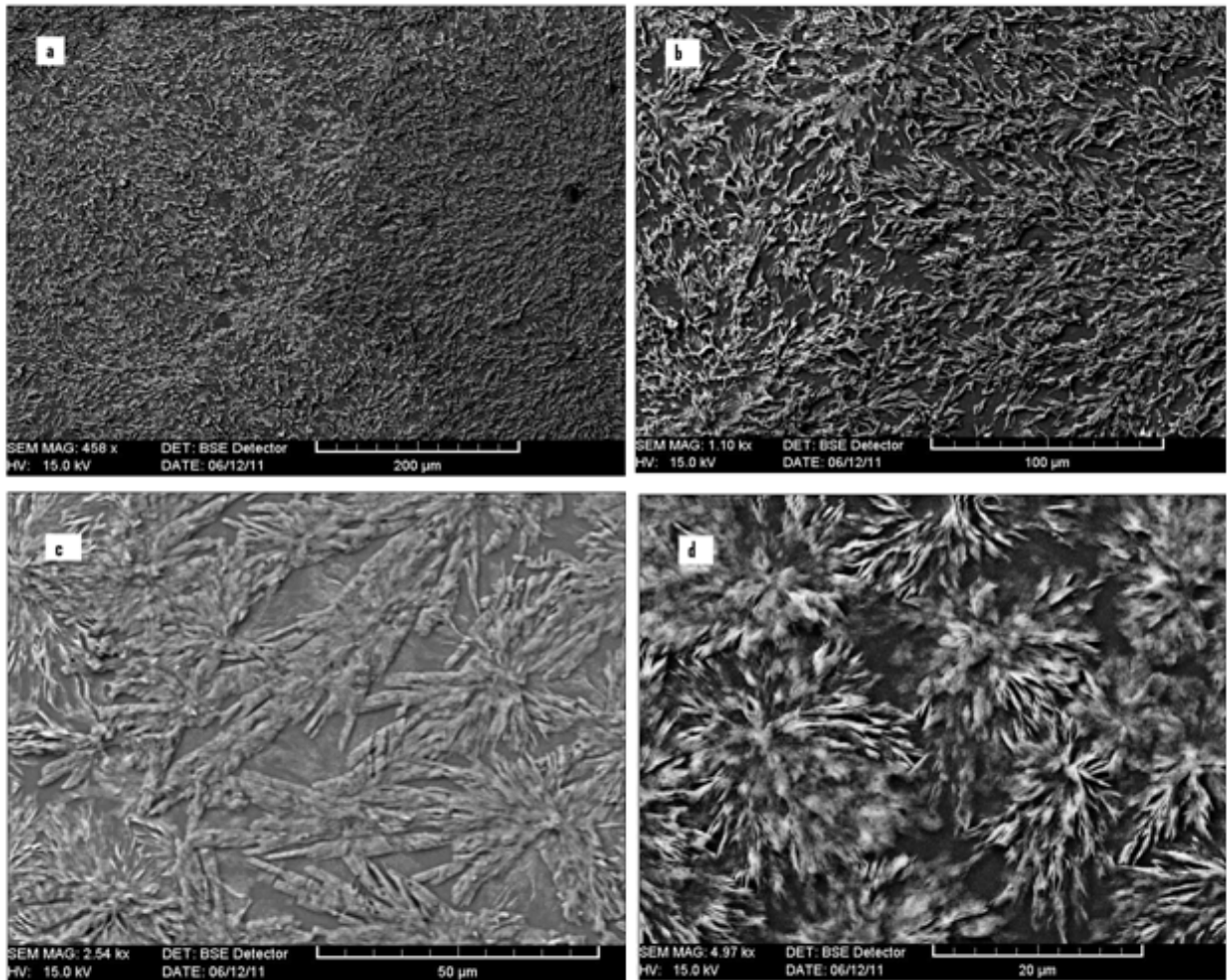
**Figure 5 :** *Micrographies MEB d'un film d'oxyde de zinc sur ITO pour l'essai 01 à différents grossissements : a)  $G=500$  ; b)  $G= 1000$  ; c)  $G= 2500$  et d)  $G= 2500$*

### **Essai 02**

La concentration de la solution de  $Zn(NO_3)_2$  reste inchangée par rapport à l'essai 01, par contre le pH est ajusté à 5.

La plaque de verre (ITO) est nettoyée par ultrasons avec de l'eau, de l'éthanol et plongée dans une solution d'HCl (0,5%) pendant 5s.



**Caractérisation micrographique par MEB :**

**Figure 6 :** Micrographies par MEB d'un film d'oxyde de zinc sur ITO pour l'essai 02 :  
a) G=500 ; b) G=1000 ; c) G= 2500 et d) G= 5000

Les microstructures obtenues sont sous forme de feuillets pour les deux essais et des tailles semblables.

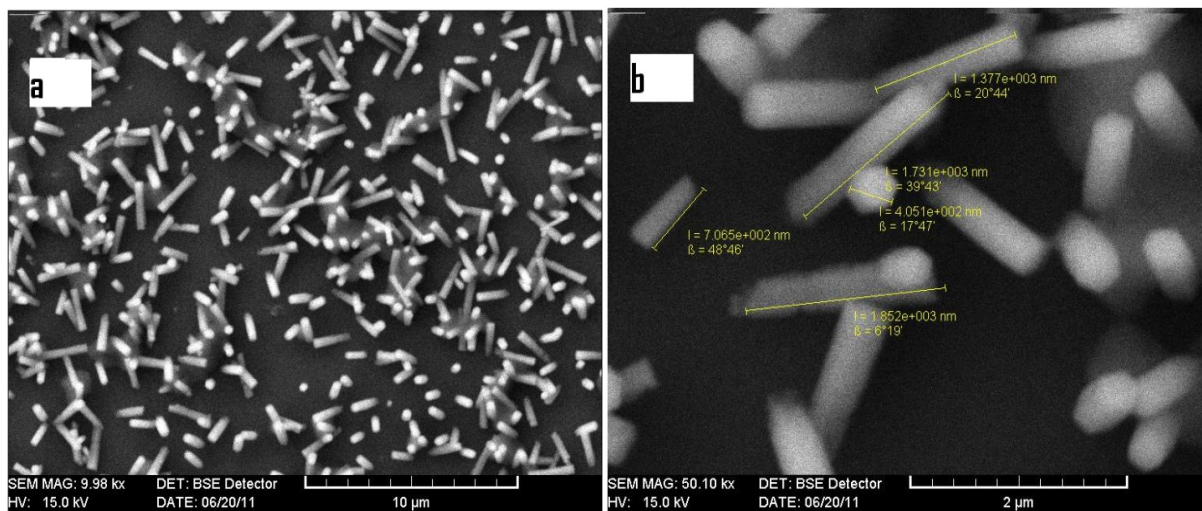
Les structures obtenues ne sont pas les nanotubes visés. Nous avons alors changé les conditions de préparation.

Nous avons changé complètement de sel et nous avons choisi un mélange à anion commun à différentes températures. La température de 70°C s'est révélée être une des meilleures conditions pour l'obtention de la forme nano que nous cherchons à élaborer. Nous avons alors repris les expériences précédentes en affinant les valeurs de potentiels.

**Essais 03**

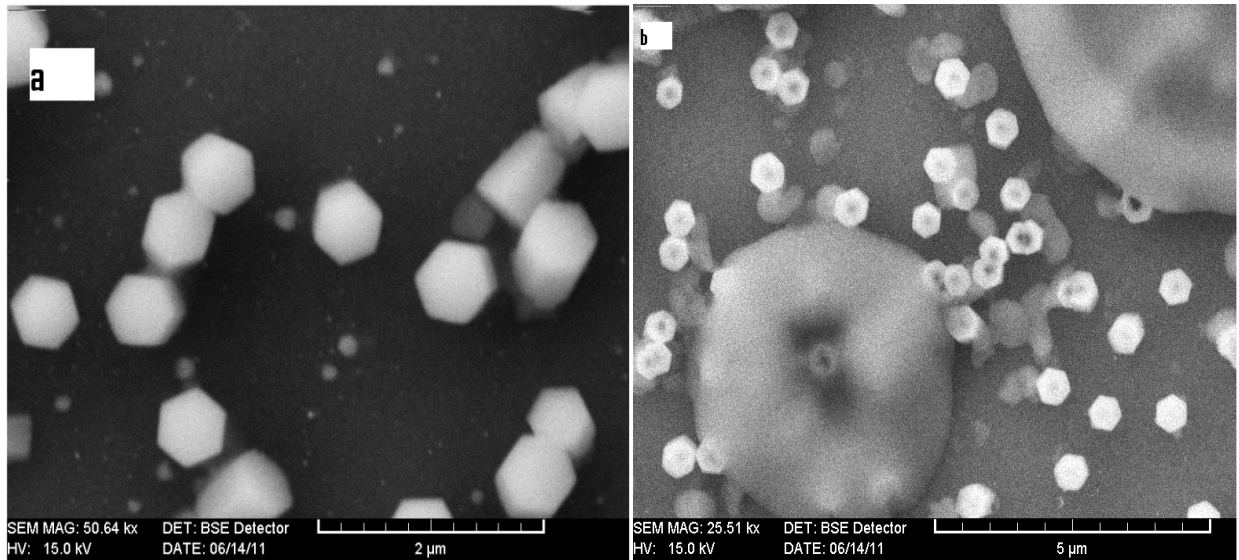
La forme des grains obtenus à 70°C sous un balayage constant du potentiel de -1,5 v à 0 v est représentée sur la figure 7. Nous constatons clairement des « nanocylindres pleins » de forme hexagonale de  $4.5 \times 10^2$  nm de diamètre et de  $1.73 \times 10^3$  nm de hauteur.

Le but de nos manipulations étant d'utiliser ces semi-conducteurs dans la confection d'une cellule photovoltaïque, l'efficacité dépend de la jonction et des transports de charges entre le dye bis{N-[5-(méthoxyphényl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]éthanimidamido} avec cuivre(II) et ZnO. En voulant augmenter la taille des grains obtenus, nous avons essayé l'électrodéposition à -850 mV et -800 mV, la température restant inchangée. Les amas de ZnO observés sont représentés sur les figures 8 et 9.



**Figure 7 :** Micrographies du MEB d'un film d'oxyde zinc sur ITO à  $T=70^{\circ}\text{C}$  à différents grossissements : a)  $G= 10000 X$  ; b)  $G= 50000$

**Figure 8 :** Micrographies du MEB d'un film d'oxyde de zinc sur ITO à  $V=-850\text{ mV}$  à différents grossissements : a)  $G= 20k$  ; b)  $G= 50k$



**Figure 9 :** Micrographies du MEB d'un film d'oxyde de zinc sur ITO à  $V=-800\text{ mV}$ : a)  $G=50k$  ; b)  $G=25k$

La tension de  $V=-800\text{ mV}$  permet d'obtenir des grains de tailles plus importantes d'un facteur 10 par rapport à  $V=-850\text{ mV}$ , figures 8b et 9a. La figure 9a montre bien la base hexagonale des grains et la figure 8b révèle que les cylindres sont creux.

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes propriétés de l'oxyde de zinc ainsi que ses applications dans divers domaines.

Notre contribution est expérimentale. La maîtrise de la méthode de synthèse électrochimique a nécessité une série d'expériences en variant le pH, les concentrations des sels de départ, la température, les potentiels d'électrodéposition. Nous avons montré que les meilleurs paramètres pour obtenir un dépôt escompté sont le potentiel à  $-800\text{ mV}$  et, la température à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , après avoir choisi judicieusement les sels de départ. Cette méthode d'élaboration peu coûteuse et à basse température, permet de contrôler les



caractéristiques géométriques des dépôts de ZnO et donne des grains purs d'excellente qualité. La microscopie électronique à balayage nous a permis de suivre la qualité des amas obtenus et d'évaluer leurs ordres de grandeurs géométriques.

## ***Conclusion générale***

## Conclusion générale

L'objectif principal de nos travaux est la caractérisation théorique des complexes des métaux de transition. Dans ce cadre, nous avons étudié le complexe bis {N-[5-(methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]ethanimidamido} avec le cuivre puis le nickel puis le zinc.

Au cours de ce travail nous avons montré que:

- La difficulté essentielle de l'application de la théorie de la fonctionnelle de densité provient du terme d'échange-corrélation qui a engendré plusieurs types d'approximations. Le choix de la fonctionnelle à utiliser dépend des propriétés que nous envisageons d'étudier et des moyens de calculs dont nous disposons. Dans notre cas la BP-86D remplit les deux critères des propriétés structurales et électroniques attendus et un minimum temps de calcul.
- Les résultats obtenus sont améliorés lorsque nous tenons compte des effets relativistes pour un tout électrons.
- Les propriétés moléculaires et électroniques de nos complexes sont déterminées dans le cadre du mode « restrictif » et « non restrictif ». Ce qui nous a permis de conférer le caractère magnétique au complexe du cuivre traité alors comme système à couche ouverte.
- Grâce à l'analyse de population de Mulliken, et les transitions calculées nos composés sont des systèmes à transfert de charge de type MLCT et LMCT et par conséquent peuvent être utilisés comme « dye sensitizer » pour des cellules photovoltaïques organiques.
- Dans les transitions optiques que nous avons identifiées dans le cadre de la TD-DFT à travers le code ADF, et par la description des orbitales frontières responsables aux transitions, il y a une forte contribution des orbitales d des métaux.

La réalisation d'une cellule photovoltaïque organique à base de nos composés nécessitait l'utilisation d'un semi conducteur de type ZnO. Nous avons alors étendu nos travaux à l'élaboration de nanotubes de ZnO par voie électrochimique cela constitue la perspective de nos travaux.

## ***Références bibliographiques***

## ***Références bibliographiques***

### ***Introduction générale***

- [1] O'Regan. B, Gratzel. M. A «low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films». *Nature* (1991); 353: 737-740.
- [2] Gerischer. H., Tributsch., *Phys. Chem.* 72, (1968), 437.
- [3] Nazeeruddin. M.K. et all. « Dye-sensitized solar cells : A brief overview », *Sol. Energy* (2011) ,2.

### ***Chapitre I***

- [1] Pople. J.A, Santry. D. P. and Segal, G.A., *J. Chem. Phys.*, 43, (1965), S129.
- [2] Pople. J.A. and Segal. G.A., *J. Chem. Phys.*, 43, (1965). S136
- [3] Baird. N.C. and Dewar. M.J.S., *J. Chem. Phys.*, 50, (1969), 1262.
- [4] Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. and Lo. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, (1975), 1285.
- [5] (a) Parr. R. G. and Yang. W. « *Density Functional Theory* », Oxford University Press, (1989).
- (b) Bartolotti. L. J. and Flurchick. K., *Rev. Comput. Chem.*, 7, (1996), 187.
- (c) Amant. St., *Rev. Comput. Chem.*, 7, (1996), 217.
- (d) Ziegler. T., *Chem. Rev.*, 91, (1991), 651.
- (e) Baerends. E. J. et Gritsenko. O. V., *J. Phys. Chem.*, 101, (1997), 5383.
- [6] Hohenberg. P. and Kohn. W., *Phys. Rev.*, 136, (1964), B846.
- [7] Kohn. W. and Sham. L.J., *Phys. Rev.*, 140, (1965), 1133.
- [8] Dirac. P. A. M, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, (1930), 376.
- [9] Vosko. S .J. Wilk. L. Can. Nusair, J., *Phys.*, 58, (1980), 1200.
- [10] Ceperley. D.M. and Alder. B. J., *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.

- [11] Cazade. P-A. thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008).
- [12] Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2005).
- [13] Perdew. J. P. Physical Review Letters, 55, (1985), 1665-1668.
- [14] Perdew. J. P, Yue. W. Physical Review B, 33, (1986), 8800-8802.
- [15] Becke. A. D. Journal of Chemical Physics, 88, (1988), 1053-1062.
- [16] Becke. A. D. Physical Review A, 38, (1988), 3098-3100.
- [17] J. P. Perdew. Y. Wang. Phys. Rev. B, (1992), 45, 244.
- [18] Becke. A. D, J. Chem. Phys. 84, (1986), 4524
- [19] Tschinke. V, Ziegler. T, Can. J. Chem., 67, (1989), 460.
- [20] Perdew. J. P, Kurth. S, Zupan. A, Blaha. P., Phys. Rev. Lett., 82, (1999), 2544.
- [21] Becke. A. D., J. Chem. Phys., 112, (2000), 4020.
- [22] Becke. A. D, Edgecombe. K. E., J. Chem. Phys., 92, (1990), 5397.
- [23] Admo. C, Ernzerhof. M. Scuseria. G.E., J. Chem. Phys., 112, (2000), 2643.
- [24] Kurth. S, Perdew. J. P, Blaha P., Int. J. Quant. Chem., 75, (1999), 889.
- [25] Becke A. D., J. Chem. Phys. 98, (1993), 1372.
- [26] Becke. A. D. Journal of Chemical Physics, 98, (1993), 5648-5652.
- [27] Becke. A. D. Journal of Chemical Physics, 98, (1993), 1372-1377.
- [28] Becke. A. D., J. Chem. Phys. 98, (1993), 5648.
- [29] Cramer. C. in « Essentials of Computational Chemistry»; seconde ed.; Chichester, (2004).
- [30] Barone. V. Chem. Phys. Lett. 226, (1994), 392.
- [31] Wodrich. M. D, Corminboeuf. C. et von Ragué Schleyer. P. Org. Lett. 8, (2006), 3631.
- [32] Sproviero. E. M, Gascon. J. A, McEvoy. J. P, Brudvig. G. W. et Batista, V. S., J. Inorg. Biochem. 100, (2006), 786.
- [33] Ruiz. E. et Alvarez. S., J. Chem. Phys. 123, (2005), 164110.

- [34] Hamprecht. F. A. Cohen. A. J. Tozer. D. J. et Handy. N. C., J. Chem. Phys. 109, (1998), 6264.
- [35] Zhao. Y. Truhlar. D. G. «The MO6 suite of density functionals.....of four MO6-class functionals and 12 other functionals ». Chem Account (2008) 120: 215-241.
- [36] Slater. J. C. Phys. Rev. 57, (1930), 57.
- [37] Becke. A. D. Phys. Rev. A. 38, (1988), 3098.
- [38] Boys. S. F, Roy. Proc. Soc. A200, (1950), 542.
- [39] Pople. J. A, Ditchfield. R, Hehre. W. J., J. Chem. Phys., 54, (1971), 724.
- [40] Pople. J. A. Ditchfield. R, Hehre. W. J., J. Chem. Phys., 56, (1972), 2257.

## **Chapitre II**

- [1] Te Velde. G, Bickelhaupt. F. M, Baerends. E. J, Guerra. C. F, Van Gisbergen. S. J. A, Snijders. J. G, Ziegler. T., J. Comput Chem.22, No. 9, (2001), 931.
- [2] Fonseca Guerra. C. O, Visser. J. G, Snijders. Te Velde. G. and Baerends. E. J., Parallelisation of the Amsterdam Density Functional Program.
- [3] ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije University (2009).
- [4] Tong. Y-P, Zheng. S-L., Journal of Molecular Structure 841(2007) 34-40.
- [5] Snijders. J. G, Baerends. E. J. Mol Phys, 36,(1978), 1789.
- [6] Snijders. J. G, Baerends, E. J, Ros. P. Mol Phys, 38, (1979), 1909.
- [7] van Lenthe. E, Baerends, E. J, Snijders. J. G. J. Chem Phys, 99, (1993), 4597.
- [8] van Lenthe, E, Baerends, E. J, Snijders. J. G. J. Chem Phys, 101, (1994), 9783.
- [9] Hirshfeld .F.L., Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. Theoretica Chimica Acta 44, (1977), 129.
- [10] Fan. L, Ziegler. T., J. Chem. Phys. 95, (1991), 7401 .

- [11] Bickelhaupt. F. M. van Gisbergen. S. J. A, Guerra. C. F. E, Baerends. J, Snijders. J. G, Ziegler. T., *J. Comput. Chem.*, 22, (2001), 931.
- [12] Djebli Y, Mosbah. S, Boufas. S, Bencharif, L, Roisnel. T. *Acta Cryst.* (2010), E66, m410.
- [13] Gaussian 98 W, Revision A.9, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, (1998).
- [14] ADF2009.01. Theoretical Chemistry, Vrije University, Amsterdam, The Netherlands; <http://www.scm.com>, (2009).

### **Chapitre III**

- [1] Wyckoff. R. W. G, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [2] Ho Kim. N, Woo Kim. H. *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [3] Srikant. V, D, Clarke. R., *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [4] Rebien. M, Henrion. W, Bär. M, Fischer. Ch.-H. *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [5] Ng-Cheng-Chin. F, Roslin. M, Gu. Z. H, Fahidy. T. Z. J., *Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.
- [6] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press
- [7] Bachari. E. M, Baud. G, Ben Amor. S, Jacquet. M. *Thin Solid Films*, 348 (1999) 165.
- [8] Subramanyam. T. K, Srinivasulu Naidu. B, Uthanna. *Cryst. Res. Technol*, S. 35, (2000), 1193.
- [9] Li. W, Mao. D, Zhang. F, Wang. X, Liu. X, Zou. S, Li. Q. and Xu. J. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000), 59.
- [10] Fons.P, Iwata K, Niki. S, Yamada. A, Matsubara. K. J., *Cryst. Growth*, 201-202 (1999), 627
- [11] Lin. B. Z, Fu. Y, Jia, *App. Phys. Lett.*, 79, (2001), 943.



- [12] Bond. G. C. «Heterogeneous catalysis, Princip and Applications», second edition (Oxford).
- [13] Davidson. J. M, Lawrie. C. H. and Sohail. K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, (1995), 2981.
- [14] Gordillo. G. and Calderon. C. *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70, (1997), 2230.
- [15] Rubin. T.R, Calvert. J. G, Tankin. G.T. -Nevvin, W. *MacJ. A m. Chem.*, 57, (1953), 2850.
- [16] Markham. M. C, Hanan. M.C, Evans. S.W., *J.Am.Chem.Soc.*, 76, (1954), 820.
- [17] Yoshiki. H, Hashimoto. K, Fujishima. A. J., *Elctrochem.Soc.*, 142, (1995), 428.
- [18] Dal-corso. A, Posternak. M, Resta. R, Balderesci, A. *Phys. Rev.*, B 50, (1994), 10715.
- [19] Bukowski. T. J, Mccarthy. K, Mccarthy. F, Teowee. G. Alexandre. T. P, Uhlmann. D. R, Dawley. J. T. and Zelinski. B. J. J., *Intergrated Ferroelectrics*, 17, (1997), 339.
- [20] Gorla. C. R, Emanetoglu. N. W, Liang. S. W.E, Lu. Y, Wraback. M. and Shen. H., *J. App.Phys.*, 85, (1999), 2595.
- [21] Kitaboyashi. H. and Smith. P. M. *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481, (2001), 249.
- [22] Muller. J, Weissenrieder. S, Fresenius., *J. Anal. Chem.*, 349, (1994), 380.
- [23] Nanto. H, Tsubakino. S. Kawai. T, Ikeda. M. Kitagawa. S, Harara. M, *Mater. J. Sc.*, 29, (1994), 6529.
- [24] Hossain. F. M, Nishii. J, Takagi. S, Ohtomo. A, Fukumura. T, Fujioka. H, Ohmo. H, Koinuma. H. and Kawasaki. M., *J. App. Phys.*, 94, (2003), 7768.
- [25] Guillemoles. J. F, Lusson. A, Cowache. P, Massaccesi. S, Vedel. J, Lincot. D. *Advanced Material*, 6, (1994), 379.
- [26] Tom Markvart, Luis Castafier, *practical handbook of photovoltaics*, Elsevier, (2003).
- [27] Lionel Sicot. *Étude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère*, Thèse doctorat, paris sud, (2003).

- [28] Mimoun Oukachmih. « Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques », Toulouse, (2003).
- [29] O'Regan. B, Grätzel. M. *Nature*, 353, (1991) 737.
- [30] Grätzel. M, *Inorganic Chemistry*, 44, (2005), 6841-6851.
- [31] Longo. C, De Paoli. M-A, *Braz. J., Chem. Soc.*, 14, (2003), 889-901.
- [32] <http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/scellfr.html>.
- [33] Niesen. T. P and de Gruine, M.R., *Solid State Ionics*, 151, (2002), 61.
- [34] Peulon. S, Lincot. D, *J. Electrchem. Soc*, 145, (1998), 864.
- [35] Natsume. Y, Sakata. Y. H., *Materials Chemistry & Physics*, 78, (2002), 170.
- [36] Pauporté. Th. Goux. A, Kahn-Harari. A, de Tacconi. N, Chenthamarakshan. C.R, Rajeshwar. J. Lincot D., *journal of physics and chemistry of solids*, 64, (2003), 1737-1742.
- [37] Karuppuchamy. S, Iwasaki. M, Minoura. H. *Applied Surface Science*, 253, (2006), 2924.

## ***Annexe***

## Annexe

**V-3- Description des orbitales frontières responsables des différentes transitions de chaque complexe**

**V-3-1- Complexe 1**

| Description des orbitales frontières responsables des différentes transitions |       |        |           |       |                                    |        |          |
|---|-------|--------|-----------|-------|------------------------------------|--------|----------|
| E (ev)  | occ   | OM     | sym       | %     | SFO                                | E (ev) | fragment |
| -4.845  | 1.00  | HOMO   | 68 A.g B  | 8.80% | 1 P:x                              | -7.208 | 8 N      |
|   |       |        |           | 7.11% | 1 P:x                              | -7.208 | 4 N      |
|   |       |        |           | 7.01% | 1 P:y                              | -7.208 | 8 N      |
|   |       |        |           | 6.08% | 1 P:x                              | -7.208 | 2 N      |
|   |       |        |           | 5.77% | 1 P:y                              | -7.208 | 4 N      |
|   |       |        |           | 5.46% | 1 D:x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> | -5.295 | 1 Cu     |
|   |       |        |           | 5.45% | 1 P:z                              | -7.208 | 8 N      |
|   |       |        |           | 4.96% | 1 P:y                              | -7.208 | 2 N      |
|   |       |        |           | 4.46% | 1 P:z                              | -7.208 | 4 N      |
|   |       |        |           | 3.83% | 1 P:z                              | -7.208 | 2 N      |
|   |       |        |           | 2.95% | 1 P:x                              | -7.208 | 6 N      |
|   |       |        |           | 2.59% | 1 P:x                              | -5.388 | 38 C     |
|   |       |        |           | 2.49% | 1 D:yz                             | -5.295 | 1 Cu     |
|   |       |        |           | 2.39% | 1 P:y                              | -7.208 | 6 N      |
|   |       |        |           | 2.10% | 1 P:y                              | -5.388 | 38 C     |
|   |       |        |           | 1.93% | 1 D:z <sup>2</sup>                 | -5.295 | 1 Cu     |
|   |       |        |           | 1.86% | 1 P:z                              | -7.208 | 6 N      |
|   |       |        |           | 1.64% | 1 P:x                              | -5.388 | 50 C     |
|   |       |        |           | 1.62% | 1 P:z                              | -5.388 | 38 C     |
|   |       |        |           | 1.32% | 1 P:y                              | -5.388 | 50 C     |
| 1.32%   | 1 P:x | -9.149 | 56 O      |       |                                    |        |          |
| 1.18%   | 1 P:x | -5.388 | 43 C      |       |                                    |        |          |
| 1.13%   | 1 P:x | -5.388 | 40 C      |       |                                    |        |          |
| 1.05%   | 1 P:y | -9.149 | 56 O      |       |                                    |        |          |
| 1.01%   | 1 P:z | -5.388 | 50 C      |       |                                    |        |          |
| -5.219  | 1.00  | HOMO-1 | 67 A.u .B | 5.80% | 1 P:x                              | -7.208 | 8 N      |
|   |       |        |           | 5.67% | 1 P:x                              | -7.208 | 4 N      |
|   |       |        |           | 5.50% | 1 P:x                              | -7.208 | 6 N      |
|   |       |        |           | 4.62% | 1 P:y                              | -7.208 | 8 N      |
|   |       |        |           | 4.60% | 1 P:y                              | -7.208 | 4 N      |

|  |       |       |        |      |
|--|-------|-------|--------|------|
|  | 4.46% | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|  | 3.58% | 1 P:z | -7.208 | 8 N  |
|  | 3.56% | 1 P:z | -7.208 | 4 N  |
|  | 3.46% | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|  | 3.28% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|  | 3.20% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|  | 3.04% | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|  | 3.02% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|  | 2.64% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|  | 2.54% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |
|  | 2.48% | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|  | 2.43% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|  | 2.17% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|  | 2.03% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|  | 1.95% | 1 P:z | -9.149 | 56 O |
|  | 1.91% | 1 P:z | -7.208 | 2 N  |
|  | 1.86% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|  | 1.75% | 1 P:y | -5.388 | 38 C |
|  | 1.61% | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|  | 1.61% | 1 P:x | -5.388 | 47 C |
|  | 1.35% | 1 P:z | -5.388 | 38 C |
|  | 1.30% | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|  | 1.29% | 1 P:y | -5.388 | 47 C |
|  | 1.04% | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|  | 1.01% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |

|  |       |        |        |      |
|--|-------|--------|--------|------|
|  | 6.55% | 1 P:x  | -9.149 | 56 O |
|  | 5.98% | 1 P:x  | -5.388 | 40 C |
|  | 5.79% | 1 D:z2 | -5.295 | 1 Cu |
|  | 5.20% | 1 P:y  | -9.149 | 56 O |
|  | 4.82% | 1 P:y  | -5.388 | 40 C |
|  | 4.36% | 1 P:x  | -7.208 | 2 N  |
|  | 3.99% | 1 P:z  | -9.149 | 56 O |
|  | 3.70% | 1 P:z  | -5.388 | 40 C |
|  | 3.56% | 1 P:y  | -7.208 | 2 N  |
|  | 3.53% | 1 P:x  | -5.388 | 50 C |
|  | 3.51% | 1 P:x  | -5.388 | 46 C |
|  | 2.84% | 1 P:y  | -5.388 | 46 C |
|  | 2.84% | 1 P:y  | -5.388 | 50 C |
|  | 2.75% | 1 P:z  | -7.208 | 2 N  |
|  | 2.71% | 1 P:x  | -7.208 | 8 N  |
|  | 2.61% | 1 P:x  | -5.388 | 47 C |
|  | 2.19% | 1 P:z  | -5.388 | 46 C |
|  | 2.18% | 1 P:z  | -5.388 | 50 C |
|  | 2.12% | 1 P:y  | -7.208 | 8 N  |

-5.806 1.00 HOMO-2 67 A.gB

|  |       |        |        |      |
|--|-------|--------|--------|------|
|  | 2.10% | 1 P:y  | -5.388 | 47 C |
|  | 1.78% | 1 D:yz | -5.295 | 1 Cu |
|  | 1.76% | 1 D:xy | -5.295 | 1 Cu |
|  | 1.65% | 1 P:z  | -7.208 | 8 N  |
|  | 1.62% | 1 P:z  | -5.388 | 47 C |
|  | 1.16% | 1 P:x  | -9.149 | 54 O |
|  | 1.16% | 1 S    | -6.630 | 26 H |
|  | 1.15% | 1 S    | -6.630 | 28 H |
|  | 1.08% | 1 P:x  | -5.388 | 34 C |
|  | 1.04% | 1 P:x  | -7.208 | 6 N  |

|  |       |       |        |      |
|--|-------|-------|--------|------|
|  | 7.45% | 1 P:x | -7.208 | 8 N  |
|  | 6.28% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|  | 5.98% | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|  | 5.82% | 1 P:y | -7.208 | 8 N  |
|  | 4.99% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |
|  | 4.90% | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|  | 4.64% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|  | 4.52% | 1 P:z | -7.208 | 8 N  |
|  | 4.14% | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|  | 3.82% | 1 P:z | -9.149 | 56 O |
|  | 3.76% | 1 P:z | -7.208 | 2 N  |
|  | 3.74% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|  | 3.36% | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
|  | 2.87% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|  | 2.58% | 1 P:z | -5.388 | 46 C |
|  | 2.57% | 1 P:x | -9.149 | 54 O |
|  | 2.48% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|  | 2.08% | 1 P:y | -9.149 | 54 O |
|  | 1.99% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|  | 1.90% | 1 P:x | -5.388 | 47 C |
|  | 1.59% | 1 P:z | -9.149 | 54 O |
|  | 1.53% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|  | 1.52% | 1 P:y | -5.388 | 47 C |
|  | 1.18% | 1 P:z | -5.388 | 47 C |
|  | 1.14% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|  | 1.14% | 1 S   | -6.630 | 26 H |
|  | 1.14% | 1 P:x | -7.208 | 4 N  |
|  | 1.13% | 1 S   | -6.630 | 28 H |

-6.053 1.00 HOMO-3 66 A.uB

|        |      |      |         |        |        |         |      |
|--------|------|------|---------|--------|--------|---------|------|
| -3.385 | 0.00 | LUMO | 69 A.gB | 17.50% | 1 D:z2 | -5.295  | 1 Cu |
|        |      |      |         | 15.37% | 1 D:xy | -5.295  | 1 Cu |
|        |      |      |         | 13.52% | 1 D:xz | -5.295  | 1 Cu |
|        |      |      |         | 10.76% | 1 P:z  | -7.208  | 2 N  |
|        |      |      |         | 6.15%  | 2 S    | -18.716 | 4 N  |
|        |      |      |         | 5.76%  | 1 P:y  | -7.208  | 4 N  |

|  |       |           |         |      |
|--|-------|-----------|---------|------|
|  | 5.01% | 1 P:x     | -7.208  | 4 N  |
|  | 4.30% | 2 S       | -18.716 | 2 N  |
|  | 3.14% | 1 D:x2-y2 | -5.295  | 1 Cu |
|  | 2.47% | 1 P:x     | -7.208  | 2 N  |
|  | 1.61% | 2 D:z2    | 11.674  | 1 Cu |
|  | 1.52% | 2 D:xy    | 11.674  | 1 Cu |
|  | 1.31% | 1 P:y     | -7.208  | 2 N  |
|  | 1.26% | 2 D:xz    | 11.674  | 1 Cu |

|        |       |        |         |       |       |        |      |
|--------|-------|--------|---------|-------|-------|--------|------|
| -2.121 | 0.00  | LUMO+1 | 70 A.gB | 6.45% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |         | 5.92% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|        |       |        |         | 5.63% | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |         | 5.30% | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |         | 5.20% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |         | 4.76% | 1 P:y | -5.388 | 38 C |
|        |       |        |         | 4.55% | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |         | 4.34% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |         | 4.28% | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |         | 3.99% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |         | 3.67% | 1 P:z | -5.388 | 38 C |
|        |       |        |         | 3.52% | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |         | 3.52% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |         | 3.39% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |         | 3.28% | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |         | 2.79% | 1 P:x | -9.149 | 54 O |
|        |       |        |         | 2.76% | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |         | 2.69% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |         | 2.61% | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |         | 2.25% | 1 P:y | -9.149 | 54 O |
|        |       |        |         | 2.11% | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |         | 2.10% | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |         | 1.75% | 1 P:z | -9.149 | 54 O |
|        |       |        |         | 1.74% | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |         | 1.63% | 1 P:z | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |         | 1.45% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|        |       |        |         | 1.42% | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |         | 1.15% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |
| 1.12%  | 1 P:x | -7.208 | 2 N     |       |       |        |      |
| 1.12%  | 1 P:z | -5.388 | 32 C    |       |       |        |      |

|        |      |        |         |       |       |        |      |
|--------|------|--------|---------|-------|-------|--------|------|
| -2.102 | 0.00 | LUMO+2 | 68 A.uB | 7.04% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|        |      |        |         | 6.42% | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |      |        |         | 6.12% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|        |      |        |         | 5.67% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|        |      |        |         | 5.53% | 1 P:x | -5.388 | 43 C |

|  |       |       |        |      |
|--|-------|-------|--------|------|
|  | 5.18% | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|  | 4.95% | 1 P:y | -5.388 | 38 C |
|  | 4.78% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|  | 4.46% | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|  | 4.35% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|  | 4.01% | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|  | 3.87% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|  | 3.80% | 1 P:z | -5.388 | 38 C |
|  | 3.80% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|  | 3.41% | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|  | 3.08% | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|  | 2.96% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|  | 2.36% | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|  | 2.27% | 1 P:x | -9.149 | 54 O |
|  | 1.83% | 1 P:y | -9.149 | 54 O |
|  | 1.58% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|  | 1.56% | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|  | 1.42% | 1 P:z | -9.149 | 54 O |
|  | 1.26% | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|  | 1.25% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |
|  | 1.01% | 1 P:x | -5.388 | 32 C |

**Tableau 11** : *Description des orbitales frontières responsables des transitions du complexe 1*



**V-3-2-Complexe 2**

| <b>Description des orbitales frontières responsables des différentes transitions</b> |            |           |            |          |            |               |                 |
|--|------------|-----------|------------|----------|------------|---------------|-----------------|
| <b>E (ev)</b>  | <b>occ</b> | <b>OM</b> | <b>sym</b> | <b>%</b> | <b>SFO</b> | <b>E (ev)</b> | <b>fragment</b> |
| -4.238   | 2.00       | HOMO      | 68 A.g     | 25.10%   | 1 D:x2-y2  | -4.301        | 1 Ni            |
|  |            |           |            | 12.22%   | 1 D:yz     | -4.301        | 1 Ni            |
|  |            |           |            | 11.26%   | 1 D:z2     | -4.301        | 1 Ni            |
|  |            |           |            | 5.52%    | 1 P:x      | -7.208        | 8 N             |
|  |            |           |            | 4.39%    | 1 P:y      | -7.208        | 8 N             |
|  |            |           |            | 4.33%    | 1 P:x      | -7.208        | 2 N             |
|  |            |           |            | 4.09%    | 1 P:x      | -7.208        | 4 N             |
|  |            |           |            | 3.56%    | 1 P:z      | -7.208        | 8 N             |
|  |            |           |            | 3.41%    | 1 P:y      | -7.208        | 2 N             |
|  |            |           |            | 3.26%    | 1 P:y      | -7.208        | 4 N             |
|  |            |           |            | 2.78%    | 1 P:z      | -7.208        | 2 N             |
|  |            |           |            | 2.59%    | 1 P:z      | -7.208        | 4 N             |
|  |            |           |            | 1.97%    | 1 D:xy     | -4.301        | 1 Ni            |
|  |            |           |            | 1.80%    | 1 P:x      | -5.388        | 38 C            |
|  |            |           |            | 1.47%    | 1 P:y      | -5.388        | 38 C            |
| 1.14%  | 1 P:z      | -5.388    | 38 C       |          |            |               |                 |

|        |       |        |        |       |       |        |      |
|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|------|
| -2.131 | 0.00  | LUMO+2 | 68 A.u | 7.28% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |        | 6.77% | 1 P:x | 7.208  | 6 N  |
|        |       |        |        | 6.28% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|        |       |        |        | 5.83% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |        | 5.67% | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 5.49% | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 5.08% | 1 P:y | -5.388 | 38 C |
|        |       |        |        | 4.88% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 4.43% | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 4.32% | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 4.20% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |        | 4.16% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 3.91% | 1 P:z | -5.388 | 38 C |
|        |       |        |        | 3.87% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 3.24% | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 3.24% | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 2.88% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 2.33% | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 2.14% | 1 P:x | -9.149 | 54 O |
|        |       |        |        | 1.72% | 1 P:y | -9.149 | 54 O |
| 1.63%  | 1 P:x | -9.149 | 56 O   |       |       |        |      |
| 1.39%  | 1 P:z | -9.149 | 54 O   |       |       |        |      |
| 1.31%  | 1 P:y | -9.149 | 56 O   |       |       |        |      |
| 1.24%  | 1 P:x | -5.388 | 34 C   |       |       |        |      |

|        |       |        |        |        |       |        |      |
|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|------|
| -1.557 | 0.00  | LUMO+3 | 69 A.u | 10.83% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 9.49%  | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 9.16%  | 1 P:x | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 8.48%  | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 7.87%  | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 7.58%  | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 7.30%  | 1 P:y | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 6.24%  | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 6.18%  | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 5.45%  | 1 P:z | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 5.29%  | 1 P:z | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 4.54%  | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 1.60%  | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 1.24%  | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 1.23%  | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | -1.11% | 2 P:x | 4.720  | 42 C |
|        |       |        |        | 1.06%  | 1 P:x | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | -1.05% | 2 P:x | 4.720  | 46 C |
|        |       |        |        | 1.02%  | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 1.01%  | 1 P:z | -5.388 | 32 C |
| -1.00% | 2 P:x | 4.720  | 47 C   |        |       |        |      |

|        |       |        |        |        |       |        |      |
|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|------|
| -1.297 | 0.00  | LUMO+5 | 70 A.u | 12.46% | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 9.63%  | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 7.82%  | 1 P:z | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 6.84%  | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 6.73%  | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 6.11%  | 1 P:x | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 5.49%  | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 5.22%  | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 4.95%  | 1 P:y | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 4.40%  | 1 P:z | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 4.35%  | 1 P:z | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 3.88%  | 1 P:z | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 2.66%  | 1 S   | -6.630 | 14 H |
|        |       |        |        | 2.29%  | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 1.98%  | 1 S   | -6.630 | 13 H |
|        |       |        |        | 1.94%  | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 1.82%  | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 1.81%  | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.54%  | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 1.45%  | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.32%  | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | -1.27% | 2 P:x | 4.720  | 32 C |
|        |       |        |        | 1.15%  | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.12%  | 1 P:z | -5.388 | 46 C |
| 1.06%  | 1 P:x | -9.149 | 54 O   |        |       |        |      |

**Tableau 12** : *Description des orbitales frontières responsables des transitions du complexe 2*

**V-3-3-Complexe 3**

| Description des orbitales frontières responsables des différentes transitions |      |      |        |       |       |        |          |
|---|------|------|--------|-------|-------|--------|----------|
| E (ev)  | occ  | OM   | sym    | %     | SFO   | E (ev) | fragment |
| -5.011  | 2.00 | HOMO | 69 A.g | 7.99% | 1 P:x | -7.208 | 8 N      |
|   |      |      |        | 6.94% | 1 P:x | -7.208 | 4 N      |
|   |      |      |        | 6.67% | 1 P:y | -7.208 | 8 N      |
|   |      |      |        | 5.86% | 1 P:y | -7.208 | 4 N      |
|   |      |      |        | 5.29% | 1 P:x | -7.208 | 2 N      |
|   |      |      |        | 5.05% | 1 P:z | -7.208 | 8 N      |
|   |      |      |        | 4.46% | 1 P:z | -7.208 | 4 N      |
|   |      |      |        | 4.36% | 1 P:x | -7.208 | 6 N      |
|   |      |      |        | 4.35% | 1 P:y | -7.208 | 2 N      |
|   |      |      |        | 3.61% | 1 P:y | -7.208 | 6 N      |
|   |      |      |        | 3.25% | 1 P:z | -7.208 | 2 N      |
|   |      |      |        | 2.79% | 1 P:z | -7.208 | 6 N      |
|   |      |      |        | 2.59% | 1 P:x | -5.388 | 38 C     |
|   |      |      |        | 2.30% | 1 P:x | -5.388 | 50 C     |
|   |      |      |        | 2.09% | 1 P:x | -9.149 | 56 O     |
|   |      |      |        | 2.09% | 1 P:y | -5.388 | 38 C     |
|   |      |      |        | 2.05% | 1 P:x | -5.388 | 40 C     |
|   |      |      |        | 1.81% | 1 P:y | -5.388 | 50 C     |
|   |      |      |        | 1.66% | 1 P:z | -5.388 | 38 C     |
|   |      |      |        | 1.64% | 1 P:y | -9.149 | 56 O     |
|   |      |      |        | 1.62% | 1 P:y | -5.388 | 40 C     |
|   |      |      |        | 1.44% | 1 P:x | -5.388 | 43 C     |
|   |      |      |        | 1.44% | 1 P:z | -5.388 | 50 C     |
|   |      |      |        | 1.32% | 1 P:z | -9.149 | 56 O     |
|   |      |      |        | 1.27% | 1 P:z | -5.388 | 40 C     |
|   |      |      |        | 1.14% | 1 P:y | -5.388 | 43 C     |
|   |      |      |        | 1.04% | 1 P:x | -5.388 | 47 C     |
|   |      |      |        | 5.49% | 1 P:x | -7.208 | 6 N      |
|   |      |      |        | 5.42% | 1 P:x | -7.208 | 4 N      |
|   |      |      |        | 5.23% | 1 P:x | -7.208 | 8 N      |
|   |      |      |        | 4.51% | 1 P:y | -7.208 | 6 N      |
|   |      |      |        | 4.47% | 1 P:y | -7.208 | 4 N      |
|   |      |      |        | 4.37% | 1 P:y | -7.208 | 8 N      |
|   |      |      |        | 3.50% | 1 P:z | -7.208 | 6 N      |
|   |      |      |        | 3.45% | 1 P:z | -7.208 | 4 N      |
|   |      |      |        | 3.43% | 1 P:x | -5.388 | 40 C     |
|   |      |      |        | 3.32% | 1 P:z | -7.208 | 8 N      |

|        |       |        |        |        |           |         |      |
|--------|-------|--------|--------|--------|-----------|---------|------|
| -5.205 | 2.00  | HOMO-1 | 67 A.u | 3.29%  | 1 P:x     | -9.149  | 56 O |
|        |       |        |        | 3.11%  | 1 P:x     | -5.388  | 50 C |
|        |       |        |        | 2.81%  | 1 P:x     | -7.208  | 2 N  |
|        |       |        |        | 2.72%  | 1 P:y     | -5.388  | 40 C |
|        |       |        |        | 2.58%  | 1 P:y     | -9.149  | 56 O |
|        |       |        |        | 2.44%  | 1 P:y     | -5.388  | 50 C |
|        |       |        |        | 2.31%  | 1 P:y     | -7.208  | 2 N  |
|        |       |        |        | 2.13%  | 1 P:x     | -5.388  | 38 C |
|        |       |        |        | 2.13%  | 1 P:z     | -5.388  | 40 C |
|        |       |        |        | 2.06%  | 1 P:z     | -9.149  | 56 O |
|        |       |        |        | 1.95%  | 1 P:z     | -5.388  | 50 C |
|        |       |        |        | 1.74%  | 1 P:y     | -5.388  | 38 C |
|        |       |        |        | 1.73%  | 1 P:z     | -7.208  | 2 N  |
|        |       |        |        | 1.66%  | 1 P:x     | -5.388  | 47 C |
|        |       |        |        | 1.65%  | 1 P:x     | -5.388  | 43 C |
|        |       |        |        | 1.37%  | 1 P:z     | -5.388  | 38 C |
|        |       |        |        | 1.31%  | 1 P:y     | -5.388  | 47 C |
|        |       |        |        | 1.30%  | 1 P:y     | -5.388  | 43 C |
|        |       |        |        | 1.10%  | 1 P:x     | -5.388  | 46 C |
|        |       |        |        | 1.03%  | 3 P:x     | -0.344  | 1 Zn |
| 1.03%  | 1 P:z | -5.388 | 47 C   |        |           |         |      |
| 1.03%  | 1 P:x | -5.388 | 42 C   |        |           |         |      |
| 1.02%  | 1 P:z | -5.388 | 43 C   |        |           |         |      |
| -5.656 | 2.00  | HOMO-2 | 68 A.g | 17.21% | 1 P:z     | -7.208  | 2 N  |
|        |       |        |        | 10.76% | 1 P:y     | -7.208  | 4 N  |
|        |       |        |        | 10.24% | 1 P:x     | -7.208  | 4 N  |
|        |       |        |        | 7.67%  | 2 S       | -18.716 | 4 N  |
|        |       |        |        | 6.34%  | 1 D:z2    | -10.352 | 1 Zn |
|        |       |        |        | 6.29%  | 1 D:xz    | -10.352 | 1 Zn |
|        |       |        |        | 5.30%  | 1 D:xy    | -10.352 | 1 Zn |
|        |       |        |        | 5.18%  | 2 S       | -18.716 | 2 N  |
|        |       |        |        | 3.67%  | 1 P:x     | -7.208  | 2 N  |
|        |       |        |        | 2.54%  | 2 S       | -18.716 | 6 N  |
|        |       |        |        | 2.24%  | 1 P:y     | -7.208  | 2 N  |
|        |       |        |        | 2.06%  | 1 P:x     | -7.208  | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.56%  | 1 D:x2-y2 | -10.352 | 1 Zn |
|        |       |        |        | 1.49%  | 1 P:z     | -5.388  | 36 C |
|        |       |        |        | 1.41%  | 1 P:y     | -9.149  | 54 O |
|        |       |        |        | 1.31%  | 1 S       | -6.630  | 10 H |
|        |       |        |        | 1.27%  | 2 S       | -13.876 | 34 C |
| 1.15%  | 1 P:x | -7.208 | 8 N    |        |           |         |      |

|        |       |        |        |       |       |        |      |
|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|------|
| -5.918 | 2.00  | HOMO-3 | 67 A.g | 7.07% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|        |       |        |        | 5.88% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 5.63% | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 5.55% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |
|        |       |        |        | 5.42% | 1 P:x | -7.208 | 8 N  |
|        |       |        |        | 4.71% | 1 P:y | -7.208 | 8 N  |
|        |       |        |        | 4.69% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 4.61% | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 4.44% | 1 P:z | -9.149 | 56 O |
|        |       |        |        | 4.23% | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 3.65% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 3.56% | 1 P:z | -7.208 | 8 N  |
|        |       |        |        | 3.55% | 1 P:z | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 3.33% | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 3.28% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |        | 2.64% | 1 P:z | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 2.58% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |        | 2.55% | 1 P:x | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 2.05% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|        |       |        |        | 2.01% | 1 P:y | -5.388 | 47 C |
| 1.63%  | 1 P:x | -9.149 | 54 O   |       |       |        |      |
| 1.59%  | 1 P:z | -5.388 | 47 C   |       |       |        |      |
| 1.32%  | 1 P:y | -9.149 | 54 O   |       |       |        |      |
| 1.27%  | 1 S   | -6.630 | 26 H   |       |       |        |      |
| 1.26%  | 1 S   | -6.630 | 28 H   |       |       |        |      |
| 1.06%  | 1 P:z | -9.149 | 54 O   |       |       |        |      |

|        |      |      |        |       |       |        |      |
|--------|------|------|--------|-------|-------|--------|------|
| -2.093 | 0.00 | LUMO | 70 A.g | 6.32% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|        |      |      |        | 5.72% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|        |      |      |        | 5.33% | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |      |      |        | 5.11% | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |      |      |        | 4.97% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|        |      |      |        | 4.67% | 1 P:y | -5.388 | 38 C |
|        |      |      |        | 4.26% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|        |      |      |        | 4.20% | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |      |      |        | 4.18% | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |      |      |        | 3.96% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|        |      |      |        | 3.65% | 1 P:z | -5.388 | 38 C |
|        |      |      |        | 3.40% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|        |      |      |        | 3.27% | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |      |      |        | 3.27% | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|        |      |      |        | 3.23% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|        |      |      |        | 2.99% | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|        |      |      |        | 2.89% | 1 P:x | -5.388 | 54 O |
|        |      |      |        | 2.65% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|        |      |      |        | 2.56% | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|        |      |      |        | 2.44% | 1 P:y | -9.149 | 34 C |

|  |       |       |        |      |
|--|-------|-------|--------|------|
|  | 2.36% | 1 P:y | -5.388 | 54 O |
|  | 2.34% | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|  | 2.00% | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|  | 1.90% | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|  | 1.89% | 1 P:z | -5.388 | 34 C |
|  | 1.86% | 1 P:z | -9.149 | 54 O |
|  | 1.40% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|  | 1.40% | 1 P:z | -5.388 | 32 C |
|  | 1.34% | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|  | 1.11% | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|  | 1.10% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |

|        |      |        |        |       |       |        |      |
|--------|------|--------|--------|-------|-------|--------|------|
| -2.083 | 0.00 | LUMO+1 | 68 A.u | 6.89% | 1 P:x | -5.388 | 50 C |
|        |      |        |        | 6.03% | 1 P:x | -5.388 | 38 C |
|        |      |        |        | 5.81% | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |      |        |        | 5.56% | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |      |        |        | 5.41% | 1 P:y | -5.388 | 50 C |
|        |      |        |        | 4.87% | 1 P:y | -5.388 | 38 C |
|        |      |        |        | 4.77% | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |      |        |        | 4.65% | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|        |      |        |        | 4.39% | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |      |        |        | 4.31% | 1 P:z | -5.388 | 50 C |
|        |      |        |        | 3.82% | 1 P:z | -5.388 | 38 C |
|        |      |        |        | 3.72% | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|        |      |        |        | 3.71% | 1 P:y | -5.388 | 40 C |
|        |      |        |        | 3.64% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |

|  |       |       |        |      |
|--|-------|-------|--------|------|
|  | 3.41% | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|  | 2.90% | 1 P:z | -5.388 | 40 C |
|  | 2.89% | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|  | 2.37% | 1 P:x | -9.149 | 54 O |
|  | 2.25% | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|  | 1.94% | 1 P:y | -9.149 | 54 O |
|  | 1.83% | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|  | 1.53% | 1 P:z | -9.149 | 54 O |
|  | 1.53% | 1 P:x | -9.149 | 56 O |
|  | 1.50% | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|  | 1.49% | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|  | 1.23% | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|  | 1.20% | 1 P:y | -9.149 | 56 O |
|  | 1.17% | 1 P:z | -5.388 | 34 C |

|        |       |        |        |        |       |        |      |
|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|------|
| -1.508 | 0.00  | LUMO+3 | 69 A.u | 11.28% | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 9.31%  | 1 P:x | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 8.92%  | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 8.91%  | 1 P:y | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 7.36%  | 1 P:y | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 7.12%  | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 7.04%  | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 7.00%  | 1 P:z | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | 5.80%  | 1 P:z | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 5.62%  | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 5.56%  | 1 P:z | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 4.40%  | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 1.48%  | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 1.21%  | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 1.16%  | 1 P:x | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | -1.13% | 2 P:x | 4.720  | 42 C |
| -1.01% | 2 P:x | 4.720  | 47 C   |        |       |        |      |
| -1.341 | 0.00  | LUMO+4 | 72 A.g | 9.29%  | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 7.60%  | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 5.61%  | 1 P:z | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 5.34%  | 1 P:x | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 5.04%  | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 5.02%  | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 4.75%  | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 4.34%  | 1 P:y | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 4.11%  | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 4.00%  | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 3.99%  | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 3.93%  | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 3.38%  | 1 P:z | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 3.17%  | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 3.15%  | 1 P:Z | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 3.11%  | 1 P:z | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 3.00%  | 1 P:z | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 2.50%  | 1 P:z | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 2.42%  | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 2.04%  | 1 S   | -6.630 | 14 H |
|        |       |        |        | 1.99%  | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.54%  | 1 P:z | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.45%  | 1 S   | -6.630 | 13 H |
|        |       |        |        | 1.28%  | 1 P:x | -5.388 | 47 C |
|        |       |        |        | 1.11%  | 1 P:x | -5.388 | 40 C |
|        |       |        |        | 1.09%  | 1 P:x | -5.388 | 42 C |
|        |       |        |        | -1.01% | 2 P:x | 4.720  | 32 C |
|        |       |        |        | 1.01%  | 1 P:y | -5.388 | 47 C |

|        |       |        |        |        |       |        |      |
|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|------|
| -1.266 | 0.00  | LUMO+5 | 70 A.u | 11.87% | 1 P:x | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 9.70%  | 1 P:y | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 7.17%  | 1 P:z | -5.388 | 32 C |
|        |       |        |        | 6.45%  | 1 P:x | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 6.12%  | 1 P:x | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 5.35%  | 1 P:x | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 5.33%  | 1 P:y | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 4.98%  | 1 P:y | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 4.43%  | 1 P:y | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 4.12%  | 1 P:z | -7.208 | 4 N  |
|        |       |        |        | 3.84%  | 1 P:z | -7.208 | 2 N  |
|        |       |        |        | 3.40%  | 1 P:z | -5.388 | 34 C |
|        |       |        |        | 2.86%  | 1 P:x | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 2.82%  | 1 S   | -6.630 | 14 H |
|        |       |        |        | 2.34%  | 1 P:x | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 2.27%  | 1 P:y | -5.388 | 43 C |
|        |       |        |        | 2.25%  | 1 P:x | -5.388 | 46 C |
|        |       |        |        | 2.01%  | 1 S   | -6.630 | 13 H |
|        |       |        |        | 1.93%  | 1 P:y | -7.208 | 6 N  |
|        |       |        |        | 1.77%  | 1 P:y | -5.388 | 46 C |
| 1.76%  | 1 P:z | -5.388 | 43 C   |        |       |        |      |
| 1.48%  | 1 P:z | -7.208 | 6 N    |        |       |        |      |
| 1.41%  | 1 P:z | -5.388 | 46 C   |        |       |        |      |
| -1.25% | 2 P:x | 4.720  | 32 C   |        |       |        |      |

**Tableau 13** : *Description des orbitales frontières responsables des transitions du complexe 3*



## ***Résumés***

## **Résumé**

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante et indépendante du temps pour déterminer les propriétés structurales et optiques des nouveaux matériaux à base des complexes des métaux de transition monométalliques.

Il est constitué essentiellement de trois parties distinctes:

- La première partie définit les concepts et les méthodes de la chimie quantique ainsi que les approximations utilisées dans les calculs que nous avons effectués pour déterminer les différentes propriétés des complexes étudiés.
- La deuxième partie porte d'une part sur la description du code ADF et expose d'autre part, les résultats obtenus dans l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques des complexes.
- La troisième partie est une description de la technique électrochimique utilisée pour l'élaboration des nanotubes de ZnO, suivie d'une discussion des résultats obtenus.

## **Résumé**

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante et indépendante du temps pour déterminer les propriétés structurales et optiques des nouveaux matériaux à base des complexes des métaux de transition monométalliques.

Il est constitué essentiellement de trois parties distinctes:

- La première partie définit les concepts et les méthodes de la chimie quantique ainsi que les approximations utilisées dans les calculs que nous avons effectués pour déterminer les différentes propriétés des complexes étudiés.
- La deuxième partie porte d'une part sur la description du code ADF et expose d'autre part, les résultats obtenus dans l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques des complexes.
- La troisième partie est une description de la technique électrochimique utilisée pour l'élaboration des nanotubes de ZnO, suivie d'une discussion des résultats obtenus.

## **Abstract**

The aim of this work is to provide a detailed analysis of structural and optical properties of some complexes upon time dependent and independent density functional theory calculation.

The first part defines the concepts and methods of quantum chemistry and the approximations used in the calculations that we have performed to determine the different properties of studied complexes.

The second part focuses, on the one hand, on the description of the ADF code and exposes on the other hand, the results obtained in study of electronic structure and optical properties of this complexes.

The third part is a description of electrochemical technique used in the development of ZnO nanotubes, followed by a discussion of the obtained results.

## **ملخص:**

العمل المقدم في إطار هذه المدكرة يخص استعمال نظرية دالة الكثافة المتعلقة و الغير متعلقة بالزمن من أجل تحديد الخواص البنوية و الضوئية للمعقدات التي تحتوي على معادن انتقالية. ينقسم العمل إلى ثلاثة اجزاء مختلفة: الجزء الأول يحدد المفاهيم وطرق كيمياء الكم و التقريبات المستعملة في الحسابات التي قمنا بها من أجل تحديد مختلف خواص المعقدات المدروسة. يركز الجزء الثاني من جهة على وصف البرنامج ADF ومن جهة أخرى على عرض و شرح النتائج التي تم الحصول عليها من خلال دراسة البنية الالكترونية و الخصائص الالكترونية و الضوئية لهذه المعقدات. الجزء الثالث هو وصف للتقنية الالكتروكيميائية المستعملة لتطوير اساليب اصطناع ألياف ZnO متبوعاً بمناقشة النتائج المتحصل عليها.

**Mots clés:** DFT , TDDFT , ADF, ZnO.