IRAMIS

Brèves de l'IRAMIS

Institut Rayonnement Matière de Saclay

numéro 184 décembre 2009

Susceptibilités non-linéaires dans les semi-conducteurs : succès de la TD-DFT

La connaissance des propriétés optiques des solides est fondamentale pour l'amélioration et la conception de nouveaux matériaux, comme par exemple les cristaux doubleurs de fréquence. Ces dispositifs non-linéaires mettent en jeu des processus de génération d'harmoniques d'ordre deux, au cours duquel deux photons sont absorbés par le matériau et un photon d'énergie double est émis. Les premiers calculs pour la génération d'harmoniques utilisaient des théories à particules indépendantes, et l'accord avec les résultats expérimentaux n'était pas satisfaisant dans le cas des semi-conducteurs. La raison était simple: il n'existait pas alors de formalisme permettant de prendre en compte l'interaction de l'électron excité avec le trou (exciton) ni les effets de champs locaux au delà de la réponse linéaire. Nous nous sommes attachés à combler cette lacune et nous avons développé un formalisme reposant sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du Temps (TD-DFT). Nous avons ainsi obtenu pour la première fois un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux (Bergfeld et Daum, 2003) sur la position des pics et les amplitudes (il reste à améliorer l'accord à basse fréquence) dans le cas de l'arsenure de gallium (GaAs) (Figure). Notre objectif est maintenant d'étudier les propriétés optiques non-linéaires de petites nanostructures, comme les nanotubes. Grâce à leur caractère unidimensionnel et à leur chiralité, on s'attend à des propriétés optiques inhabituelles pour ces nanostructures qui semblent présenter des susceptibilités du second ordre très importantes.

V. Véniard
01 69 33 45 52

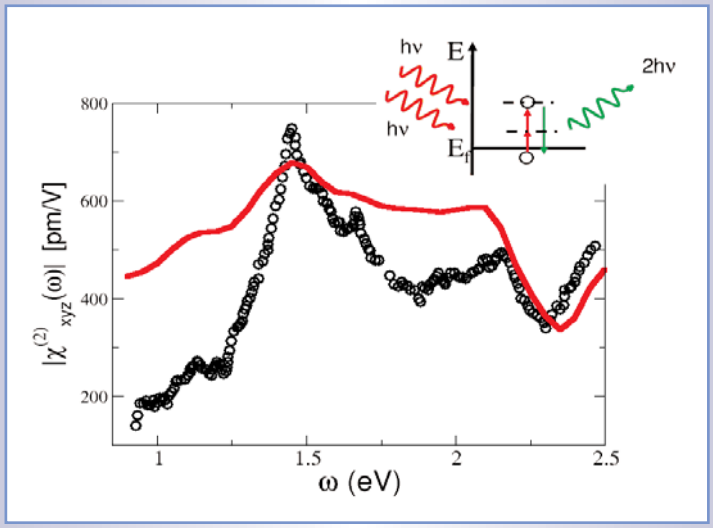
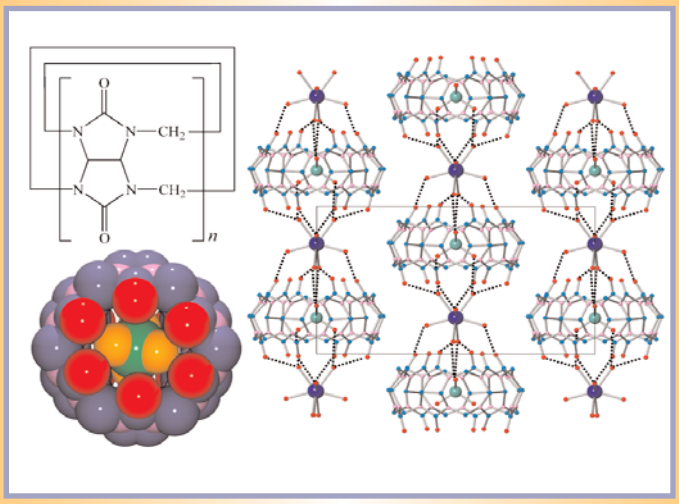


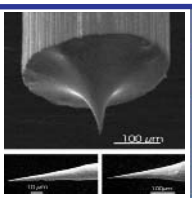
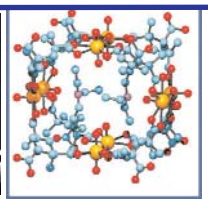
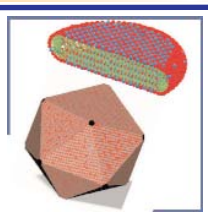
Figure : Susceptibilité du deuxième ordre pour un semi-conducteur à structure cubique (GaAs). Résultats théoriques obtenus par TD-DFT (en rouge) et expérimentaux (en noir).
Encart: schéma correspondant au processus de génération de seconde harmonique.

Un ion dans une cage !



De haut en bas et de gauche à droite : schéma général d'un cucurbit[*n*]uril ; anion perrhénate encapsulé dans le cucurbit[6]uril (vert : Re, orange : O de l'anion, rouge : O du macrocycle, bleu : C, violet : N) ; structure cristalline d'un complexe d'ytterbium avec le cucurbit[6]uril (bleu : Yb, vert : Re, liaisons hydrogène en pointillés).

Les cucurbit[*n*]urils sont des macrocycles organiques rigides présentant deux ouvertures, chacune étant entourée de n fonctions carbonyle ($n \geq 5$). Leurs complexes métalliques ont déjà été très étudiés, mais les premiers complexes avec l'ion uranyle et leurs structures cristallines déterminées par diffraction des rayons X n'ont été obtenus que récemment au SIS2M/LCCEf. Ces complexes présentent une grande diversité structurale, depuis des espèces moléculaires jusqu'à des assemblages tridimensionnels, les variations étant fonction de la taille du macrocycle et des conditions de synthèse.

L'utilisation du perrhénate ReO_4^- comme contre-ion a permis d'isoler une série de complexes d'uranyle et d'ions lanthanides (parmi lesquels figurent des complexes mixtes uranyle-lanthanide, particulièrement rares) qui présentent deux caractéristiques remarquables : l'ion perrhénate, réputé peu liant, est généralement complexé à l'élément f, et un ion perrhénate est inclus dans la cavité du cucurbit[*n*]uril lorsque $n = 6$ ou 7; Il s'agit là des premiers cas d'inclusion d'un oxoanion tétraédrique dans des cucurbituril. Ces phénomènes sont d'autant plus intéressants que cet ion est un analogue de l'ion radioactif pertechnétate $^{99}TcO_4^-$, présent en grande quantité dans les déchets nucléaires, et objet à ce titre de nombreuses études.

P. Thuéry 63 29