

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
Mr: GUENDOZI ABDELMADJID

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Chimie Théorique et Computationnelle

Thème

Etude théorique des propriétés géométriques, orbitales des spectres d'absorption des complexes organométalliques de cuivre

Soutenu le 2 /07/2020 devant le jury composé de:

Président	Pr. Mostefai Asma	<i>Pr</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadrant	Dr .Houari Brahim	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	Dr. Hadji Djebar	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	Pr. Haddad Boumediene	<i>Pr</i>	<i>Université de Saida</i>

REMERCIEMENT

*Tout d'abord, je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a donné
la force, qui m'a guidé durant toute ma vie et qui m'a donné la
volonté de continuer mes études.*

*je tiens remercier mon encadrant Houari Brahim pour le temps
qu'il consacré et pour les précieuses information qu'il ma
prodiguées avec intérêt et compréhension*

*Je remercie aussi mes jurys pour avoir bien voulu examiner et
juger ce travail*

*Je remercie sincèrement tous mes enseignants durant les cinq
années d'étude Leurs aides, leurs conseils, et leurs disponibilités ont
été pour moi un point fort dans la réussite de mon travail.*

*Je tiens remercier ma famille pour son soutien aussi morale qui
financier et pour son sacrifice*

اللهم الرفع عنا الوباء يا رب العالمين

Table des matières

0.1	Introduction Générale	7
1	Méthodes de chimie quantique	8
1.1	Generalites	8
1.2	Equation de Schrödinger	8
1.3	L'approximation Born-Oppenheimer	9
1.3.1	Hamiltonien	9
1.3.2	Hamiltonien électronique	10
1.4	L'approximation spin-orbitale	10
1.5	Les méthodes ab initio	11
1.6	La méthode Hartree-Fock (HF)	11
1.6.1	L'approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan	13
1.7	Les Méthodes post Hartree-Fock	14
1.7.1	Méthode Coupled Cluster (CC)[1]	14
1.8	Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)	15
1.8.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	15
1.8.2	Le premier théorème	15
1.8.3	Second théorème	16
1.8.4	Théorème de Kohn et Sham	16
1.9	Approximation de la densité locale (LDA)	17
1.9.1	Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	17
1.10	Fonctionnelle hybride B3LYP	18
1.11	Fonctionnelle hybride PBE0 [2]	19
1.12	Les méthodes semi-empiriques	19
1.12.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :	20
1.13	Bases atomiques	21
1.13.1	Orbitales de type Slater (STO)	21
1.13.2	Orbitales de type Gaussiennes (GTO)	21

1.13.3	Base minimale/STO-nG	22
1.14	Modèle de solvatation PCM [3] [4] [5]	23
2	Notion de Base	24
2.1	Definition du Metal	24
2.1.1	Configuration électronique des Metaux	24
2.1.2	Définition d'un complexe	24
2.1.3	Ligands	25
2.2	Mécanisme d'Absorption	26
2.2.1	Loi d'absorption de la lumière (loi de beer-Lambert)	27
2.3	Niveaux d'énergie et transitions électroniques	27
2.4	Fluorescence	28
2.4.1	phosphorescence	29
2.4.2	Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	30
2.4.3	Domaine spectrale	30
2.4.4	Principe	30
2.4.5	Les états excités de transfert de charge	30
3	Résultats et Discussion	33
3.1	Etude géométrique	33
3.2	Etude orbitale	35
3.3	Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT :	39
3.3.1	Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh ₃) ₂ (CN)] [N-N = dmp]	39
3.3.2	Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh ₃) ₂] [N-N = dmp]	40
3.3.3	Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh ₃) ₂] [N-N = dmp CN]	43
3.3.4	Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh ₃) ₂] [N-N = dmp CN]	43
3.3.5	Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh ₃) ₂] [N-N = dmp CN]	44
3.3.6	Comparaison entre les deux spectres théoriques	46
3.3.7	Comparaison d'Absorption maximale λ_{max}	46
3.4	Conclusion Générale	48

Liste des tableaux

3.1	Paramètres géométriques (longueur de liaison en Å , angle en degré) calculés et expérimentaux de $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$	34
3.2	Les énergies et les caractères des orbitales moléculaires de complexe $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$	36
3.3	Etude orbitale de la molécule de cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})][\text{N-N} = \text{dmp}]$	38
3.4	Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$ et les forces d'oscillateurs correspondantes	40
3.5	Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singlets les plus bas du complexe $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})][\text{N-N} = \text{dmp}]$ et les forces d'oscillateurs correspondantes	44
3.6	Tableau de comparaison de $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ pour les deux molécules	47

Table des figures

2.1	Tableau périodique	25
2.2	La configuration électronique des métaux de transition	26
2.3	Loi de Beer-Lambert	28
2.4	Diagramme de Jablonski et les états singlets et triples	29
2.5	Spectre électromagnétique	30
2.6	Le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)	31
2.7	Le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)	32
3.1	La molécule de cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$	35
3.2	cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmpCN}]$	35
3.3	Isosurfaces des orbitales frontières $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$	37
3.4	Isosurfaces des orbitales frontières $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmpCN}]$	39
3.5	Spectre expérimental de complexe cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$ dans CH_2Cl_2	40
3.6	Spectre théorique et expérimental de $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$	42
3.7	Spectre expérimental de $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})][\text{N-N} = \text{dmp}]$ dans CH_2Cl_2	43
3.8	Spectre théorique et expérimental cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmpCN}]$	45
3.9	Spectres théoriques des deux complexes du cuivre	46

Introduction

0.1 Introduction Générale

La photochimie est l'étude de l'action de la lumière sur les réactions chimiques. D'une façon plus précise, elle regroupe les travaux dont la finalité est de déterminer la nature des états excités réactifs des molécules obtenues par absorption de la lumière (photons) , Lorsqu'un photon est absorbé par la molécule peut changer d'état électronique . Les complexes organometallique possèdent un nombre très varié de propriétés photochimiques .

Récemment , un groupe de chercheurs parmi on cite Lin-Li Hu et al ont étudié aussi la photoluminescence dans la solution de dichlorométhane CH_2Cl_2 bis(triphénylphosphine)dmp à base de cuivre [6] .

L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés géométriques et orbitales et les spectres d'absorption électronique du deux complexes $[Cu(N - N)(PPh_3)_2][N - N = dmp]$ et $[Cu(N - N)(PPh_3)_2(CN)][N - N = dmp]$. $(PPh)_3$ c'est le Triphénylphosphine , $N-N = dmp$ c'est le diimine pyridine .

synthétisé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps (DFT) et dépendant du temps (TD-DFT). Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux.

Le manuscrit est composé de trois chapitres : Dans le premier chapitre on présente les méthodes " ab initio " et les approximations les plus utilisées en chimie quantique , qui sont devenus aujourd'hui un outil de base pour les calculs des propriétés structurales, électroniques et optique des systèmes les plus complexes . Dans le deuxième chapitre on présente des définitions générales sur les complexes et la spectroscopie électronique . Dans le troisième chapitre on discute le résultat , on les compare avec l'expérience .

Chapitre 1

Méthodes de chimie quantique

1.1 Generalites

On sait que l'état et toutes les propriétés observables (l'énergie , spin , l'enthalpie , le moment dipolaire) d'un système quantique soit atome , molécule , ensembles de molecules sont en principe déterminés par sa fonction d'onde ψ . Celle-ci dépend des variables d'espace (position) et de spin . obligatoirement doit satisfaire à l'équation de Schrödinger

1.2 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée sur une équation fondamentale , établie par Erwin-Schrödinger en 1926 [7]. Cette équation décrit la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons , ainsi que les propriétés moléculaires qui en découlent . Elle s'écrit sous sa forme générale :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Où ψ est la fonction d'onde du système , E est l'état énergétique associée à cette fonction et H est l'opérateur hamiltonien de l'énergie qui prend généralement en considération cinq contributions de l'énergie totale : l'énergie cinétique des électrons , l'énergie cinétique des noyaux , l'attraction des électrons aux noyaux , la répulsion entre les électrons , et la répulsion entre les noyaux.

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (1.2)$$

Ainsi , l'énergie du système peut être déterminée par intégration de l'équation de Schrödinger :

$$E = \int \frac{\psi^* H \psi}{\psi^* \psi} \quad (1.3)$$

On peut résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement seulement pour des problèmes très simple , tels qu'une particule dans une boîte de potentielle , l'oscillateur harmonique ou l'atome d'hydrogène isolé . Pour les autres systèmes , il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'approximations pour pouvoir approcher des solutions convenables .

1.3 L'approximation Born-Oppenheimer

C'est l'approximation de base en chimie quantique elle consiste de séparer les mouvements de Noyaux et le mouvement des électrons Ainsi , l'énergie cinétique des noyaux sera considéré comme négligeable par rapport à celle des électrons (un noyau est en effet 1836 fois plus lourd qu'un électron) , par conséquent l'énergie potentielle répulsive entre les noyaux est considérée comme constante [8]

$$v_{electrons} \gg v_{Noyaux} T_N = 0 \quad (1.4)$$

donc

$$\psi_{systeme} = \psi_{electrons} \times \psi_{noyau} \quad (1.5)$$

$$E_{systeme} = E_{electrons} + E_{noyau} \quad (1.6)$$

donc on étudie le mouvement des électrons dans un champ de noyaux fixes

$$H_{el}\psi_{el}(r, t) = E_{el}\psi_{el}(r, t) \quad (1.7)$$

$\psi_{el}(r, t)$: La fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées des électrons r aussi bien que des coordonnées des noyaux R . H : L'hamiltonien électronique pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e , et N noyaux avec les indices i et a respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et noyaux .
 E_{el} : l'énergie électronique du système .

$$E_{systeme} = E_{el} + V_{NN} \quad (1.8)$$

1.3.1 Hamiltonien

Hamiltonien de système (atome ou molécule) contenant n électrons, ayant une masse m_e , et N noyaux

$$H = - \sum_{i=1}^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{i=n_e} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{Z_i}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (1.9)$$

en unité atomique $e^2 = 1$, $\frac{\hbar}{2m_e} = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$ r_i : la distance entre Noyau et électron r_{ij} : distance entre deux électrons R_{ij} : distance entre deux Noyaux

1.3.2 Hamiltonien électronique

après l'approximation de born openhiemer on hamiltonien electronique

$$H = - \sum_{i=n_e}^{i=1} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=n_e}^{i=1} \sum_{i=n_N}^{i=1} \frac{Z_i}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.10)$$

1.4 L'approximation spin-orbitale

L'hamiltonien électronique fait intervenir la répulsion électronique entre électrons . Ce terme empêche la séparation de la fonction d'onde à n électrons en n fonctions mono-électroniques et des approximations supplémentaires sont donc nécessaires sur la fonction d'onde multiélectronique . Cette approximation suggère d'écrire la fonction d'onde multi-électronique comme un produit de n orbitales spatiales à un électron (ϕ) (produit Hartree)

$$\psi_{el} = \phi_1(r_1) \cdot \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (1.11)$$

De cette manière l'équation de Schrödinger à n électrons peut se séparer en n équations mono électroniques et l'énergie électronique totale du système est alors égale à la somme des énergies orbitalaire .

$$E = \sum_{i=1}^n e_i \quad (1.12)$$

Cette approximation est valable lorsque les interactions entre électrons sont supposées nulles (hypothèse des particules indépendantes) . La fonction d'onde développée dans l'équation (kk) n'a cependant pas de terme décrivant le spin, car celui-ci est absent dans l'expression de l'hamiltonien électronique . Donc, pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit être introduite, celle-ci prendra les valeur $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ Dans le cadre de l'approximation orbitalaire , un électron est représenté par une fonction d'onde spin-orbitale (r) , produit d'une fonction d'onde spatiale (r) et d'une fonction d'onde de spin (s) .

$$\phi(r, s) = \varphi(r) \sigma(s) \quad (1.13)$$

Avec (s) = (s) ou (β) et représente les coordonnées d'espace . La fonction d'onde ainsi obtenu (dernier .éq) ne satisfait plus le principe d'exclusion de Pauli , car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons , cette fonction doit changer de signe lors de la permutation des coordonnés (spatiales r et de spin s) de deux électrons quelconques . Le problème est alors résolu en écrivant la fonction d'onde comme un déterminant de Slater [9]

$$\psi_{\text{determinant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{pmatrix}$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est $\frac{1}{\sqrt{n!}}$

n : étant le nombre d'électrons .

1.5 Les méthodes ab initio

Avec les méthodes ab initio l'équation de Schrödinger est résolue sans l'apport de nouvelles approximations . Elles ne comportent pas de paramètres expérimentaux ou empiriques (à part les données usuelles de chimie physique) et sont uniquement basées sur les lois de la mécanique quantique . La méthode ab initio la plus simple utilisée pour le calcul de structure électronique est la méthode Hartree-Fock (HF) , dans laquelle la répulsion électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte , seul son effet moyen est inclus .

1.6 La méthode Hartree-Fock (HF)

L'hamiltonien décrit précédemment renferme le terme lié aux répulsions inter-électroniques et la contribution de ce terme à l'énergie totale du système n'étant pas faible et doit être introduite et prise en compte (il est négligé dans la méthode de Huckel) . Ce terme bi électronique rend impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger . Dans le but de remédier à cette difficulté , Fock et Slater ont développés une nouvelle approche , en considérant que chaque électron se déplace dans un potentiel moyen crée par les noyaux immobiles et par les $(n - 1)$ électrons restants . L'hamiltonien sera alors composé de deux termes monoélectroniques : l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction électron noyaux et deux autres termes bi-électroniques : nommées les énergies de coulomb et d'échange . La meilleure fonction d'onde multiélectronique construite sur la base d'un déterminant de Slater est recherchée en minimisant l'énergie électronique à l'aide de la méthode variationnelle . Dans le cas des systèmes à couches fermées, les équations de Hartree-Fock [10]

simplifiées sous la forme suivante qui ne prend en compte que les orbitales spatiales χ

$$F_i(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad (1.14)$$

Où ε_i désigne l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock décrit comme

$$F_i = h(1) + \sum_i [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (1.15)$$

$h(1)$: est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et les interactions électron-noyaux :

$$h(1) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (1.16)$$

Z_A : représente la charge nucléaire du noyau A , m est le nombre d'atome r_{1A} s'étant la distance entre l'électron 1 et le noyau A . Les termes J_j et K_j sont respectivement appelés opérateur de coulomb et opérateur d'échange , ils décrivent les interactions entre électrons . L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées , et s'écrit dans l'hypothèse de systèmes à couches fermées comme :

$$2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (1.17)$$

Dans l'expression ci-dessus , le terme H_{ii} représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale χ placé dans le champ des noyaux , il est multiplié par deux car il y a 2 électrons par orbitales . L'intégrale de coulomb J_{ij} a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange K_{ij} provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde .

J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons dans les orbitales χ_i et χ_j sans tenir compte de leur spin . L'intégrale d'échange K_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales χ_i et ξ_j ayant des spins parallèles . Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie plus basse , donc à une stabilisation . L'opérateur coulombien auquel correspond l'intégrale de coulomb ainsi que l'opérateur d'échange sont déterminés de la manière suivante par rapport à l'orbitale $\chi_i(1)$.

$$J_i \chi_i = \chi_i(1) \int \frac{J_i \chi_j^*(2) \chi_j(2)}{r_{12}} d_{12} \quad (1.18)$$

$$K_i \chi_i = \chi_i(1) \int \frac{J_i \chi_j^*(2) \chi_j(2)}{r_{12}} d_{12} \quad (1.19)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées , et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative . Le couplage se constate

1.6.1 L'approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan 13

par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonctions des orbitales χ_i et χ_j ce qui veut dire que pour déterminer (1.17) dans l'équation (1.15) on a besoin de connaître les résultats pour les autres orbitales χ_j . Pour résoudre ces équations un jeu d'orbitales d'essais est donc choisi, l'opérateur de Fock est ensuite construit et le système d'équations (1.16) est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée « méthode à champ auto-cohérent » (SCF : Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrique ressenti par un électron reste stationnaire (convergence).

1.6.1 L'approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock Roothaan

Dans l'hypothèse d'une distribution électronique sphérique, les équations d'HF (cas des atomes) sont résolues numériquement, en revanche pour des systèmes polyélectroniques des développements supplémentaires sont exigés. L'approximation LCAO (Linear Combinaison Atomic Orbital) proposée par Mulliken [11] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques ϕ_μ qui constituera la base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires ψ_i (seule la partie spatiale des spinorbitales est considérée).

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \phi_\mu \quad (1.20)$$

Où $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires et ϕ_μ est l'ensemble d'orbitales atomiques servant comme base pour le développement de l'orbitale moléculaire $\psi_i(r)$. Hall et indépendamment Roothaan ont démontrés qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations de HF peuvent être converties en un système d'équations algébriques et résolues par des méthodes matricielles standard, très commodes pour le traitement informatique. Les équations de Hall-Roothaan sont exprimées sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SC\varepsilon \quad (1.21)$$

Où (C) est la matrice des coefficients du développement et ε est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale. F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu F \phi_\nu dr \quad (1.22)$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}\phi_{\nu}dr \quad (1.23)$$

L'équation est résolue d'une manière analogue à celle utilisée dans les équations HF . Un premier essai est fait en prenant une valeur pour les coefficients . La matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies . Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients .

1.7 Les Méthodes post Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen . Dans ce cadre , un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons . L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions susamment importante permet de récupérer de l'énergie . Néanmoins , les restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons . La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie[12] de corrélation électronique :

$$E^{corr} = E^{exact} - E^{HF} \quad (1.24)$$

prmit les Méthodes IC (Interaction de Configurations)[13] et Møller-Plesset[14]

1.7.1 Méthode Coupled Cluster (CC)[1]

Cette approche a été élaborée pour la première fois en 1958-1960 , mais elle n'a pas été mise en œuvre à l'époque . L'approche du cluster couplé (CC) a été adoptée pour les calculs moléculaires par Cizek [15] [16] , puis élaborée par de nombreux scientifiques . À l'heure actuelle , il est l'une des approches les plus populaires dans les calculs ab initio . L'idée principale de la méthode CC est de présenter la fonction inconnue comme :

$$\Psi = \exp(\hat{T})\Phi_0$$

où $\exp(\hat{T})$ c'est un operateur , et \hat{T} : operateur cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots\hat{T}_n$$

et l'opérateur de excitation exponentiel est défini par le développement de Taylor :

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots$$

CC single et double (CCSD) method [1]. la next etape est include l etat triple et quadruple opérateurs excitation, \hat{T}_3 et \hat{T}_4 . CCSDT [17] [18] et CCSDTQ[19]

1.8 Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio est la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N-1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle reste indépendante de la taille du système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie. Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn, qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham [20] ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique. Dans ce paragraphe, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham, et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

1.8.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

1.8.2 Le premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, le Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ne} ,

qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux . Il est possible de démontrer qu'à une densité (ρ) donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près) . La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel , qui entraîne celle du Hamiltonien , et donc des valeurs moyennes associées .

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.25)$$

1.8.3 Second théorème

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée , exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental . C'est-à-dire que pour la densité

$$E_0 \leq E[\rho] \quad (1.26)$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$\left[\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right] = 0 \quad (1.27)$$

1.8.4 Théorème de Kohn et Sham

En 1965 , Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie $E[\rho]$ en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminants de Slater [9] . Le point de départ est un Hamiltonien de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux . Ils ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_s(r)$. Ce Hamiltonien se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à H soit égale à la densité réelle du système [21] . Le Hamiltonien s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h(i) = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{i=1}^N V_s(i) \quad (1.28)$$

Ce Hamiltonien présente pour solution un déterminant de Slater ψ_s . Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 V_s(i) \right] \phi_i = \varepsilon_0 \phi_i \quad (1.29)$$

1.9 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 :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)(\epsilon_{xc}\rho(r))d(r)$$

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

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x\rho(r) + \epsilon_c(\rho(r))$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [22] , l'énergie d'échange formulée par Dirac

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \quad (1.30)$$

avec $C_x = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \quad (1.31)$$

avec α une variable . La valeur $\alpha = 2/3$ permet de retrouver l'expression de Dirac . La valeur $a = 3/4$ permet d'obtenir de bons résultats pour les atomes et les molécules . L'énergie de corrélation $E_C[\rho]$ est nulle dans la méthode X_α . Une fonctionnelle de corrélation E_C est bien déterminée . Pour l'énergie de corrélation $\epsilon_x\rho(r)$ aucune forme analytique exacte n'est connue . Plusieurs paramétrisations ont été proposées , les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [23] et Perdew et Wang [24] , mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [25] . Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [26] .

1.9.1 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire , les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquences et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation .

Ainsi , dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis , et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [25] . Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA)[27] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient , pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation . Becke propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient [28] pour l'approche empirique , qui se révèle être de la même forme que celle proposée par Perdew , soit avec l'aide d'un gradient réduit . Dans cette approximation , [29] l'expression de E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{\mathbf{r}})) = \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) f_{xc}(\vec{\mathbf{r}}) : \nabla \rho(\vec{\mathbf{r}}) d^3 \mathbf{r} \dots \dots \dots \quad (1.32)$$

$f_{xc}(\vec{\mathbf{r}}) : \nabla \rho(\vec{\mathbf{r}}) d^3 \mathbf{r}$: est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité . La GGA conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition) . L'approche locale est la mère de toutes les approximations , qui utilise que les densités de spin sous la forme LSDA , suivant par l'approximation GGA qui amène une meilleure précision .

1.10 Fonctionnelle hybride B3LYP

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles DFT « pures » (LDA , GGA , meta-GGA) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation , alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides » . Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT . La construction des fonctionnels hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère nonlocal à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange . Afin d'améliorer encore les performances de la DFT , une troisième génération de fonctionnelles a été définie . Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock , l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit : .

$$E_{EX}^{hybride} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \dots \dots \dots \quad (1.33)$$

la méthode est une combinaison de Becke à trois paramètres et la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA .

1.11 Fonctionnelle hybride PBE0 [2]

Les nouvelles fonctionnelles hybrides sont basées sur la fonctionnelle GGA-PBE. Le nouveau système hybride peut être exprimé en expression linéaire en utilisant un coefficient de mélange $\alpha = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation .

$$E_{Xc}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_c^{PBE}$$

Où E_{Xc}^{PBE0} est le terme d'énergie d'échange et corrélation de PBE , est la partie d'échange de PBE , est la partie corrélation de PBE et est l'échange de HartreeFock (HF). Il est important de tenir compte de L'échange de la fonctionnelle PBE0 , qui peut être écrit :

$$E_X^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE}$$

De plus , chaque composante de fonctionnelle d'échange est divisée en courte portée (Short Range) et longue portée (Long Range).

$$E_X^{PBE0} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + aE_X^{HF,LR}(\omega) + (1-a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + (1-a)E_X^{PBE,LR}(\omega) - aE_X^{PBE,LR}(\omega)$$

En utilisant le paramètre de Hartree-Fock ($\omega = 0.15$) de PBE à longue portée et les contributions d'échange HF s'annulent mutuellement et nous obtenons une nouvelle fonctionnelle hybride .

1.12 Les méthodes semi-empiriques

Dans un calcul ab initio la plus grande proportion du temps de calcul est invariablement pour l'évaluation des intégrales . Le nombre d'intégrales à évaluer augmente rapidement d'environ N^{-4} , où N est le nombre de fonctions de base des orbitales atomiques . Certains de ces intégrales sont faciles à calculer , telle que les intégrales monoélectroniques , tandis que d'autres sont beaucoup plus difficiles , en particulier les intégrales biélectroniques à trois et quatre centres qui apparaissent au cours du processus de résolution . La voie la plus évidente pour réduire ce temps de calcul est de négliger un certain nombre de ces intégrales à évaluer ou encore de les approximer d'une manière efficace , c'est la principale motivation des méthodes semi-empiriques . Les particularités des méthodes semi-empiriques sont :

-Seuls les électrons de valence sont traités de manière explicite dans les calculs ; cette approximation se base sur le fait que ce sont les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système .

-Un grand nombre d'intégrales biélectroniques sont négligées (celles à 3 et 4 centres dont la valeur est souvent voisine de zéro) .

-Les intégrales restantes sont remplacées par des paramètres empiriques . Les méthodes semi-empiriques sont fondées sur deux types d'approximations qui portent essentiellement sur l'évaluation des intégrales biélectroniques[30] . Ainsi on distingue l'approximation ZDO (Zero Differential Overlap) qui consiste à négliger le recouvrement différentiel entre les paires d'orbitales différentes . Une deuxième approximation nommée NDDO (Neglect Diatomic Differential Overlap) dans laquelle les interactions électron- électron sont prises en compte seulement si les orbitales atomiques sont situées sur des atomes différents . Basées sur ces types d'approximations , plusieurs méthodes semi-empiriques ont été développées telles que CNDO , MNDO , NDDO , . . .etc . Les méthodes les plus connues sont Austin Model 1 AM1[31] et Parametrization Model 3 PM3 [32] qui offrent des avantages réellement significatifs concernant la rapidité du calcul et une plus grande flexibilité dans la dimension du système à étudier (les biomolécules) .

1.12.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (noté TD-DFT par la suite) se base sur la stationnarisation de l'intégrale d'action quantique Runge et Grosse [33] ont montré en 1983 que , pour tout potentiel V_{exact} pouvant se développer en série Taylor par rapport au temps autour du temps initial et pour une condition initiale donnée , la fonction d'onde à N corps intervenant dans l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité . A la base de la TD-DFT se trouvent les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi - k(r, t) = H_{KS}(r, t)\phi - k(r, t) \tag{1.34}$$

L'opérateur de Kohn et Sham étant défini par :

$$H_{KS}(r, t) = -\frac{1}{2}\nabla^2 V_{KS}[\rho](r, t) \tag{1.35}$$

Par construction :

$$[\rho](r, t_1) = \sum_k^N \phi - k(r, t) \tag{1.36}$$

Une des principales applications de la TD-DFT et la spectroscopie électronique .

1.13 Bases atomiques

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM) , développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO . Ainsi , on a besoin de définir une base d'orbitales permettant de décrire le mieux possible les OM . Si cette base est complète , alors les OM sont décrites exactement . Dans la pratique , il est absolument nécessaire de faire une représentation approximative des fonctions de base car les bases utilisées sont finies . Plus la base sera petite , moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes . Par contre , moins la base sera précise pour décrire les OM , plus la précision des résultats obtenus sera mauvaise . On voit donc que le choix de la base d'orbitales est primordial pour les calculs de chimie quantique . Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO) .

1.13.1 Orbitales de type Slater (STO)

Au tout début de la chimie quantique , Slater a proposé l'utilisation de fonctions de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1} \exp^{-\zeta r} \quad (1.37)$$

où N est une constante de normalisation , et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmonique sphérique . La dépendance exponentielle de la distance entre le noyau et les électrons est celle des orbitales de l'atome d'hydrogène . Ainsi , une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales . Même si la dépendance en r permet de d'écrire correctement le comportement des orbitales lorsque $r \rightarrow 0$, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement . Ainsi , ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et di-atomiques où une grande précision de calcul est exigée .

1.13.2 Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Une alternative aux orbitales de Slater est l'utilisation de gaussiennes , qui s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx_{l_x}y_{l_y}z_{l_z} \exp^{-\alpha r^2} \quad (1.38)$$

La multiplication de deux gaussiennes résulte en une gaussienne . Ainsi , les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater . Par contre , elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$) , mais aussi de décroître trop rapidement en fonction de r . Ainsi , la représentation des orbitales moléculaires nécessite beaucoup plus de gaussiennes que de fonctions de Slater (on considère de manière grossière que trois GTO permettent de modéliser une STO) . Malgré cet inconvénient , la facilité de calcul des intégrales bi-électroniques fait des fonctions gaussiennes les orbitales les plus utilisées en chimie quantique .

1.13.3 Base minimale/STO-nG

Une base minimale comprends le plus petit nombre de fonctions possibles permettant la description de tous les électrons des atomes neutres . Ainsi , l'atome d'hydrogène est décrit par une fonction représentant l'orbitale 1s , le lithium avec 1s et 2s , le carbone avec 1s , 2s et un ensemble de fonctions 2p (2p x ,2p y et 2p z) . Les bases minimales les plus utilisées sont celles développées par le groupe de John Pople[?] . Elles sont nommées STO-nG , ou n représente le nombre de gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO) :

$$\varphi_{STO - nG} = \sum_i^n a_i x_i \quad (1.39)$$

Comme les fonctions de type Slater décrivent les orbitales de la manière la plus précise mais présentent l'inconvénient de ne pas être simples à multiplier afin d'obtenir des intégrales bi-électroniques , on les approxime grâce à un nombre n de gaussiennes . Les bases minimales permettent de décrire correctement des atomes neutres . Par contre , lorsque plusieurs atomes sont liés d'une certaine manière les uns aux autres afin de former une molécule , les densités électroniques des atomes sont modifiées à cause des interactions avec les autres . Prenons l'exemple de la molécule de fluorure d'hydrogène (HF) . Le fluor est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène . Ainsi , le nuage électronique de l'atome H va être modifié par la présence de F . La densité électronique du fluor va augmenter et s'étendre à cause de la présence de l'hydrogène , alors que celle de ce dernier va décroître et se contracter . La description de la molécule n'est donc pas possible avec une base minimale . Il est donc nécessaire d'aller plus loin .

1.14 Modèle de solvation PCM [3] [4] [5]

La majorité des réactions chimiques ont lieu en solution , et les effets des solvant peuvent être très importants.

Les modèles de continuum polarisable (PCM), c'est un model implicite , est l'une des méthodes couramment utilisée dans la chimie computationnelle pour modéliser les effets de solvation. Ces modèles sont fréquemment utilisés et ils ont connus de nombreuses améliorations au cours de ces dernières années. Les modèles PCM calculent l'enthalpie libre moléculaire en solution comme la somme de trois termes

$$G_{sol} = G_{es} + G_{dr} + G_{cav}$$

G_{es} = terme – de – lectrostatique . G_{dr} = terme – de – dispersion – rpulsion. G_{cav} = terme – de – cavitation.

Ces composants représentent les contributions électrostatiques (es), la répulsion et dispersion (dr) à l'enthalpie libre de solvation, en plus de la cavitation (cav).

Le modèle PCM de solvation est disponible pour calculer les énergies et les gradients à l' Hartree-Fock (HF) et théorie fonctionnelle de densité (DFT/TD-DFT) niveaux en plusieurs paquets de calcul de chimie quantique (DFT) , tel que gaussian .

Chapitre 2

Notion de Base

2.1 Définition du Metal

Un élément (métal) de transition est un élément qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes . Sur la base de cette définition , le scandium et le zinc ne sont pas des métaux de transition , même s'ils font partie du bloc d .

2.1.1 Configuration électronique des Metaux

configuration électronique , également appelée structure électronique ou formule électronique , décrit la distribution des électrons d'un atome , d'une molécule ou d'une espèce chimique .

2.1.2 Définition d'un complexe

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands . Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe , celui-ci peut être neutre , chargé positivement ou négativement . Le plus souvent , le métal est chargé positivement (oxydé) . Les ligands qui peuvent être soit des ions , des atomes ou des molécules sont soit neutres , soit chargés négativement (ou positivement) . On distingue trois zones autour de cet ion (l'exemple est donné pour un cation) : 1- La sphère de coordination interne (ou 1ère sphère de coordination) : les molécules de solvant et , parfois , des anions , sont directement fixés sur le cation . Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands) . 2- La sphère de coordination externe (ou 2e sphère de coordination) : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation , mais ne sont pas directement fixés sur lui . Ils peuvent cependant y être reliés par des

s Elements										p Elements																																			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																												
H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
d Elements : transition																																													
f Elements																																													
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																
44,956	47,867	50,942	51,996	54,938	55,845	58,933	58,693	63,546	65,39																																				
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn																																				
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30																																				
88,906	91,224	92,906	95,94	98,906	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41																																				
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd																																				
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48																																				
138,91	178,49	180,95	183,84	186,21	190,23	192,22	195,08	196,97	200,59																																				
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg																																				
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80																																				

FIGURE 2.1 – Tableau périodique

ponts hydrogène . Cette zone est difficile à analyser . 3- Le solvant , non influencé par le cation . Des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination , si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe comme étant une structure moyenne . Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution , il emporte avec lui ses deux sphères de coordination .

2.1.3 Ligands

La structure et le comportement chimique des complexes organométalliques des métaux de transition sont largement déterminés par le ligand ; il est toutefois utile de comparer les propriétés des différents dérivés métalliques d'un même ligand . Ainsi , il est plus convenable de classer les dérivés des métaux de transition selon la nature du ligand ,

Z	Elément	Configuration réduite	Ion stable	Configuration de l'ion	Ion stable	Configuration de l'ion
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ² 4p ⁰	Ti ³⁺	[Ar]3d ¹ 4s ⁰ 4p ⁰		
23	V	[Ar]3d ³ 4s ² 4p ⁰	V ³⁺	[Ar]3d ² 4s ⁰ 4p ⁰		
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹ 4p ⁰	Cr ³⁺	[Ar]3d ³ 4s ⁰ 4p ⁰	Cr ²⁺	[Ar]3d ⁴ 4s ⁰ 4p ⁰
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ² 4p ⁰	Mn ²⁺	[Ar]3d ⁵ 4s ⁰ 4p ⁰		
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵ 4s ⁰ 4p ⁰	Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶ 4s ⁰ 4p ⁰
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	Co ³⁺	[Ar]3d ⁶ 4s ⁰ 4p ⁰	Co ²⁺	[Ar]3d ⁷ 4s ⁰ 4p ⁰
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸ 4s ⁰ 4p ⁰		
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁰	Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹ 4s ⁰ 4p ⁰	Cu ⁺	[Ar]3d ¹⁰ 4s ⁰ 4p ⁰
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁰	Zn ²⁺	[Ar]3d ¹⁰ 4s ⁰ 4p ⁰		

FIGURE 2.2 – La configuration électronique des métaux de transition

ou , plus exactement , selon le nombre d'électrons donnés par le ligand , afin que l'atome central puisse atteindre la configuration électronique du gaz rare le plus proche [34] . Les ligands dans les complexes organométalliques de transition peuvent être généralement classés comme suit :

- 1- Ligands radicalaires X à 1 électron : - H , F , Cl , Br , I - OH , OR , SR , NH₂ , NR₂ , PR₂ , AsR₂ - CH₃ , CR₃ , Ph , Ar , CH = CR₂ , C=CR , COR , SiR₃ .
- 2- Ligands X 2 bivalents à 2 électrons : = CH₂ , = CR₂ , = C = CR₂ - =NR , =PR , =O
- 3- Ligands L à 2 électrons : - Donneurs d'un doublet non liant d'un hétéroatome : H₂O , H₂S , ROH , R₂O , THF , R₂S NH₃ , NR₃ , PR₃ , P(OR)₃ , AsR₃ , SbR₃ N₂ , O₂ , CO , CS , RCN , RNC , CH₂Cl₂
- 4- Ligands X 3 à 3 électrons : =CR , =N , =P
- 5- Ligands LX radicalaires à 3 électrons : CH₂ = CH - CH₂ , CHCHCH CO₂R , O₂ CNR₂ , S₂CNR₂ , CH₃COCHCOCH₃
- 6- Ligands L 3 à 6 électrons : - C₆H₆ , autres aromatiques et polyaromatiques , triènes cycliques , borazine - C₅H₅N , C₅H₅P , C₄H₄S , ces 3 ligands sont cependant le plus souvent ligands L - trisulfures , triamines , triphosphines
- 7- Ligand L 3 X radicalaire à 7 électrons : C₇H₇ (cycloheptatriényle)

2.2 Mécanisme d'Absorption

La lumière est constituée d'ondes électromagnétiques caractérisées par leur longueur d'onde λ ou leur fréquence

$$\nu = C/\lambda$$

. En mécanique quantique , on associe au rayonnement d'une onde monochromatique (λ, ν) , un corpuscule (photon) de masse nulle et d'énergie inversement proportionnelle à la longueur d'onde :

$$E = h\nu$$

où h est la constante de Planck . Nous allons voir comment ces quanta d'énergie peuvent être absorbés par la molécule [35]

2.2.1 Loi d'absorption de la lumière (loi de Beer-Lambert)

Sur ce schéma de principe , le signal d'intérêt I_T et le signal de correction , I_R sont mesurés simultanément . En pratique , on effectue généralement les deux mesures successivement . [35]

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera Transmise . Bouguer , Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-klC)$$

* I_0 : est l'intensité de la lumière incidente * I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (Intensité transmise) l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) . C : est la concentration des espèces absorbantes . k : est une constante caractéristique de l'échantillon . Cette équation peut se réécrire

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{klC}{2.3} = lC$$

. $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$: est appelé absorbance (A) $I/I_0 = T$: est la transmission ϵ est le coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée . Si C est la molarité , est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer -Lambert :

$$A = -\log T = lC$$

2.3 Niveaux d'énergie et transitions électroniques

Nous savons depuis le début du vingtième siècle et l'avènement de la théorie quantique qu'il est impossible de connaître exactement le mouvement des électrons d'un atome au sens classique (vecteurs position et quantité de mouvement) . Néanmoins , il est possible , pour chaque électron de l'atome , de connaître la région de l'espace où celui-ci à une très forte probabilité de présence . Cette région constitue l'orbitale atomique de l'électron . Il existe différents types d'orbitales , caractérisés par l'énergie électrostatique des électrons présents sur l'orbitale . A chaque orbitale correspond un niveau d'énergie électronique . Les niveaux d'énergie électronique accessibles sont quantifiés et notés S_n . L'ensemble des

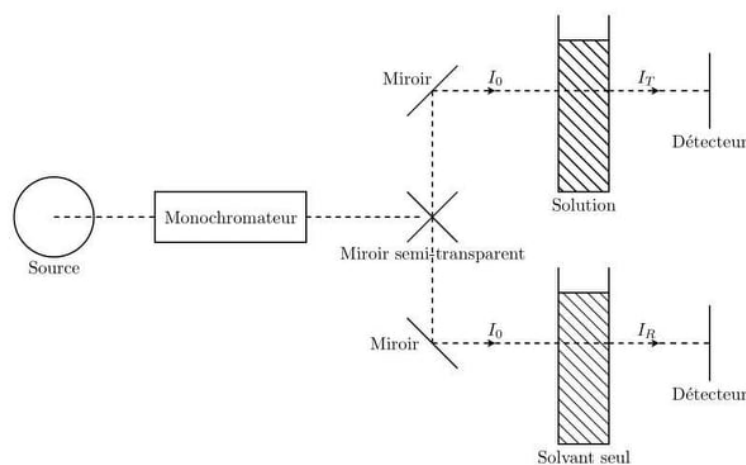


FIGURE 2.3 – Loi de Beer-Lambert

orbitales atomiques possibles est donc dénombrable . La répartition des électrons sur les différentes orbitales détermine la configuration électronique de l'atome . Cette répartition est régie par des lois que nous ne détaillerons pas ici . Nous retiendrons simplement que sans apport d'énergie extérieure , l'atome se trouve dans l'état fondamental S_0 . Cet état est stable et correspond à la configuration électronique d'énergie minimale . L'atome quitte cet état s'il reçoit une énergie suffisante . Dans ce cas , un électron d'une orbitale périphérique peut passer à une orbitale inoccupée de plus haute énergie . Lors de cette transition électronique , l'atome se trouve dans un état excité instable . Les différents atomes d'une molécule mettent en commun des électrons pour former des liaisons chimiques . Celles-ci correspondent à une combinaison d'orbitales atomiques , définissant ainsi une orbitale moléculaire . On peut extrapoler au niveau moléculaire certaines des notions précédentes et conserver les mêmes notations . Un apport d'énergie suffisant permet des transitions électroniques entre orbitales moléculaires , la molécule passant alors de l'état stable à un état excité ou d'un état excité à un état excité de niveau d'énergie supérieure .

2.4 Fluorescence

Le phénomène de fluorescence traduit la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental S_0 par émission de photons .

Pour comprendre le phénomène , il est utile d'étudier le diagramme de Jablonski , qui décrit une molécule comme un système quantique avec des niveaux d'énergie discrets . Pour simplifier , nous limitons notre discussion à deux états électroniques comme présenté sur la figure

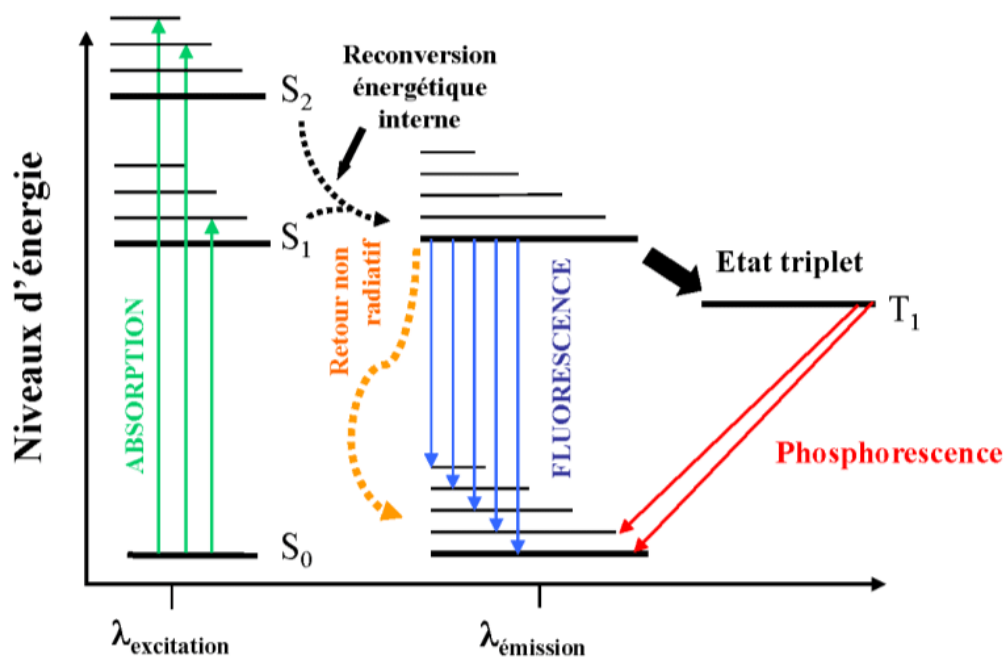


FIGURE 2.4 – Diagramme de Jablonski et les états singlets et triples

Supposons que la molécule soit initialement dans son état fondamental. Suite à l'absorption d'un photon, la molécule se trouve dans un nouvel état électronique plus énergétique, l'état excité, donc instable. L'absorption d'un photon est un phénomène photophysique de très courte durée [36]. Par relaxation vibrationnelle, la molécule atteint un état près du bord inférieur de la bande correspondant au niveau électronique excité. La molécule reste un certain temps dans cet état avant de retourner aux états fondamentaux par des processus radiatifs. Les relaxations vibrationnelles permettent à la molécule de revenir à son état fondamental correspondant au niveau électronique de plus basse énergie.

2.4.1 phosphorescence

Passage inter-système, phosphorescence. Lors du passage très rapide de l'état fondamental à l'état S_1 après excitation d'un électron, celui-ci n'a pas le temps de changer de spin. Cependant, une fois l'état singulet S_1 atteint, la molécule peut passer à un état triplet T_1 (passage inter-système). Le retour à l'état fondamental peut se faire par transition non radiative ou par émission de photon. Ce dernier cas porte le nom de phosphorescence. Il se distingue de la fluorescence par sa durée de vie généralement beaucoup plus longue et son domaine de longueur d'onde plus élevé.

2.4.2 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

La Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible repose sur la transition d'électron de valence qui passent d'un état fondamentale à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels . elle requiert une énergie assez fort qui correspond au longueurs d'onde UV-visible

2.4.3 Domaine spectrale

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm . 1- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (violet) . 2- proche-UV : 400 nm - 200 nm . 3- UV-lointain : 200 nm - 10 nm .

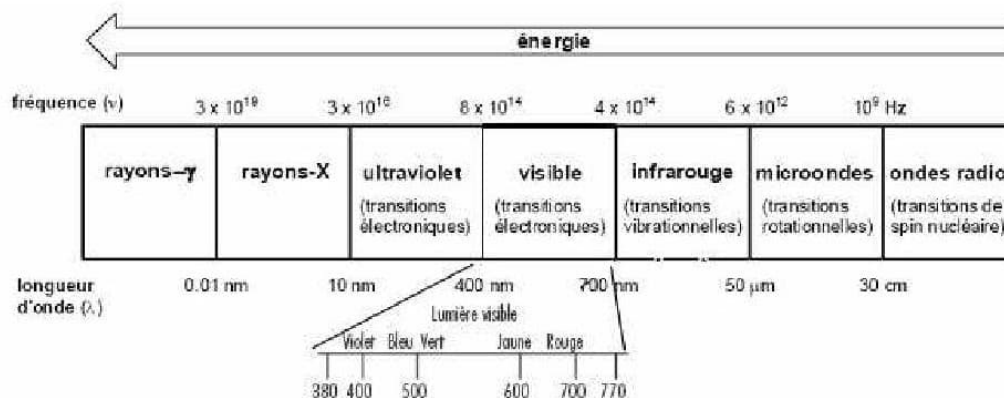


FIGURE 2.5 – Spectre électromagnétique

2.4.4 Principe

Dans une molécule , les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 kJ mol^{-1}) . L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons . Plus généralement , ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules .

2.4.5 Les états excités de transfert de charge

Transitions qui mettent en jeu des états dits à transfert de charges . Ces transitions sont associées à des molécules composées d'une partie accepteuse d'électrons et d'une partie

donneuse d'électrons . L'absorption de la lumière conduit alors à un transfert d'électron(s) de la partie donneuse vers la partie accepteuse .

Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) , le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons . Pour le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) , cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons . L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (LUMO) du ligand , va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (HOMO) du métal pour que le transfert de charge ait lieu .

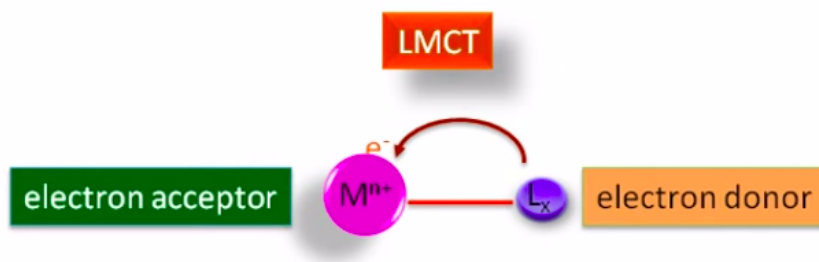


FIGURE 2.6 – Le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)

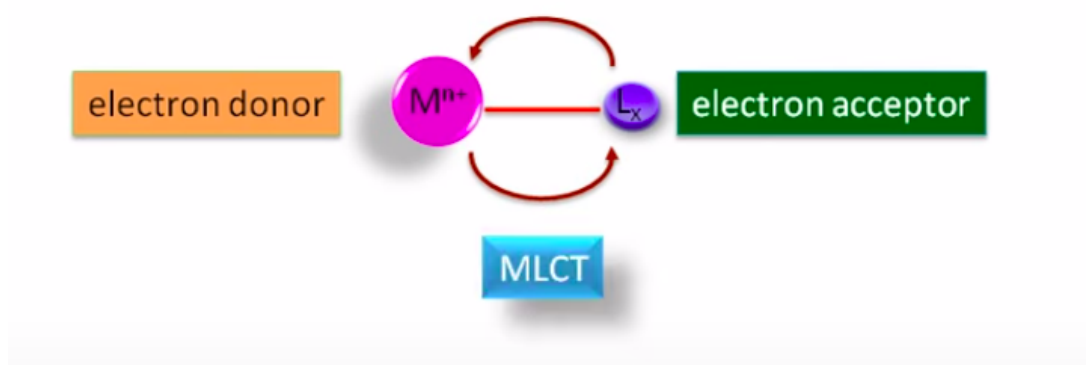


FIGURE 2.7 – Le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT)

Chapitre 3

Résultats et Discussion

Dans ce chapitre nous présentons les résultats concernant les paramètres géométriques de complexe de cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2]$ $[\text{N-N} = \text{dmp}]$ et le deuxième complexe de cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})]$ $[\text{N-N} = \text{dmp}]$ Aussi, nous étudions leurs propriétés orbitales et le spectre d'absorption électronique dans l'UV-visible.

3.1 Etude géométrique

L'ensemble des calculs a été réalisé pour l'essentiel à l'aide du programme Gaussian 9 [37] et Avogadro [38] GDV (Gaussian version development sous LINUX, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la TDDFT (les calculs d'optimisation de géométrie et de fréquence). Les différents paramètres géométriques (distances et angles),

Les structures des deux complexes étudiés ont été synthétisées au niveau DFT avec les fonctionnelles et les bases citées dans le tableau

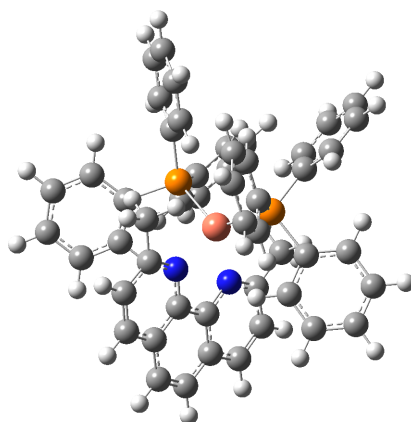
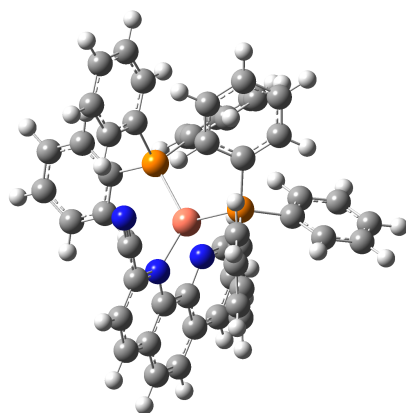
en présence du solvant Dichlorométhane (CH_2Cl_2) $\epsilon = 8.9$, les effets du solvant ont été pris en compte par le modèle PCM (Polarisation Continuum Model) implémenté dans Gaussian.

Les structures optimisées ont été confirmées par des calculs de fréquences (aucune fréquence imaginaire).

TABLE 3.1 – Paramètres géométriques (longueur de liaison en Å , angle en degré) calculés et expérimentaux de $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$

theorie/la base	cu-N1	cu-N2	cu-P1	Cu-P2	N2-cu-N1	P1-cu-P2
B3LYP/6-31g[39] [40]	2.18117	2.18138	2.37581	2.37560	78.21356	126.12583
mPW1PW91/6-31g [41]	2.14796	2.14796	2.33801	2.33799	78.71414	126.343140
B3LYP/dev2TZVPP	2.19359	2.19358	2.37994	2.37994	77.72191	127.66585
PBE0/def2tvp [2]	2.14279	2.14279	2.32325	2.32325	78.81881	127.42957
camb-B3LYP[42]	2.16527	2.16527	2.34294	2.34294	78.41941	127.47711
PBE0/6-31++g**/lanl2dz	2.13946	2.15215	2.32627	2.33878	78.91384	127.59041
mPW1PW91 6-31++g(d,p)	2.14958	2.14931	2.33532	2.33565	78.75572	127.44459
b3pw91/def2TZVP [43]	2.15313	2.15318	2.34342	2.34349	78.72013	130.24339
B3LYP/def2TZVP	2.19672	2.19673	2.38224	2.38224	77.62417	127.73755
bvp86/lanl2dz [44]	2.09686	2.09690	2.40935	2.40946	82.03677	122.24944
rayon x[6]	2.126	2.128	2.282	2.284	79.4	123.6
La dexuieme molecule	de cuivre					
PBE0/6-31++g**/lanl2dz	2.15514	2.14239	2.31280	2.31828	77.99347	123.53641
rayon x[6]	2.104	2.082	2.264	2.267	79.7	123.57

On remarque que les résultats obtenus avec les méthodes fonctionnelles ont très proches aux valeurs expérimentales mais la théorie PBE0 avec la base 6-31++g** pour tous les atomes sauf le cuivre ont été corrigés par pseudo-potential lanl2dz, qui donne meilleur accord donc on complète l'étude avec cette méthode uniquement. Les liaisons du cuivre $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N}(\text{PPh}_3)_2)[\text{N}-\text{N} = \text{dmp}]$, cu-N1 sont légèrement plus courtes que cu-N2, cu-P1 et cu-P2 même que les données expérimentales. $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-N1}} = 0.013$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-N2}} = 0.02$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-P1}} = 0.04$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-P2}} = 0.05$. $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{N2-cu-N1}} = -0.4$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{P2-cu-P1}} = 3.999$. Pour le deuxième complexe $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-N1}} = 0.05$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-N2}} = 0.06$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-P1}} = 0.04$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{cu-P2}} = 0.05$. $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{N2-cu-N1}} = -1.7$, $\Delta_{\text{theo-exp}}^{\text{P2-cu-P1}} = 0.34$

FIGURE 3.1 – La molecule de cuivre $[Cu(N-N)(PPh_3)_2][N-N = dmp]$ FIGURE 3.2 – cuivre $[Cu(N-N)(PPh_3)_2][N-N = dmpCN]$

3.2 Etude orbitalaire

Les énergies et les caractères des orbitales moléculaires frontières calculés avec fonctionnelles PBE0/6-31++g**/lanl2dz sont présente dans le tableau :

TABLE 3.2 – Les énergies et les caractères des orbitales moléculaires de complexe $[Cu(N-N)(PPH_3)_2][N-N = dmp]$

Orbitale	N 0	Energie (eV)	Caractère
LUMO+4	207	-1.240	96 % $\pi^*_{(dmp)}$
LUMO+3	206	-1.305	74 % $\pi^*_{(dmp)}$ + 22 % $\pi^*_{(triphinylphosph1)}$
LUMO+2	205	-1.414	89 % $\pi^*_{(triphinylphosph1)}$ + 13 % $\pi^*_{(dmp)}$
LUMO+1	204	-2.091	100 % $\pi^*_{(triphinylphosph2)}$
LUMO	203	-2.301	99 % $\pi^*_{(triphinylphosph2)}$
$\Delta(E)$		4.227	
HOMO	202	-6.528	34 % $d_{(cu)}$ + 30 % $\pi_{(dmp)}$ + 28 % $\pi_{(triphinylphosph1)}$
HOMO-1	201	-6.832	24 % $\pi_{(dmp)}$ + 23 % $\pi_{(triphinylphosph1)}$ + 17 % $\pi_{(triphinylphosph2)}$
HOMO-2	200	-6.998	73 % $d_{(cu)}$ + 24 % $\pi_{(triphinylphosph2)}$
HOMO-3	199	-7.238	88 % $\pi_{(triphinylphosph2)}$
HOMO-4	198	-7.564	82 % $\pi_{(triphinylphosph2)}$ + 14 % $\pi_{(dmp)}$

On remarque que l'orbitale HOMO est délocalisée sur les trois ligands Triphénylphosphine1, Triphénylphosphine2, dmp et centrée sur le métal Cu, tandis que les orbitales HOMO-1 est délocalisée sur les ligands seule., HOMO-2 sont délocalisées sur le ligand Triphénylphosphine2 et centrée sur le métal Cu HOMO-3, HOMO-4 sont délocalisées sur les deux ligands Triphénylphosphine2 et dmp. Concernant les orbitales virtuelles LUMO et LUMO+1, elles sont délocalisées sur le ligand Triphénylphosphine2 et l'orbitale virtuelle LUMO+2 est délocalisée sur les ligands Triphénylphosphine1 et dmp, LUMO+3 sont délocalisées sur les deux ligands Triphénylphosphine1, dmp et centrée sur le métal Cu, LUMO+4 sont délocalisées sur le ligand dmp et centrée sur le métal Cu

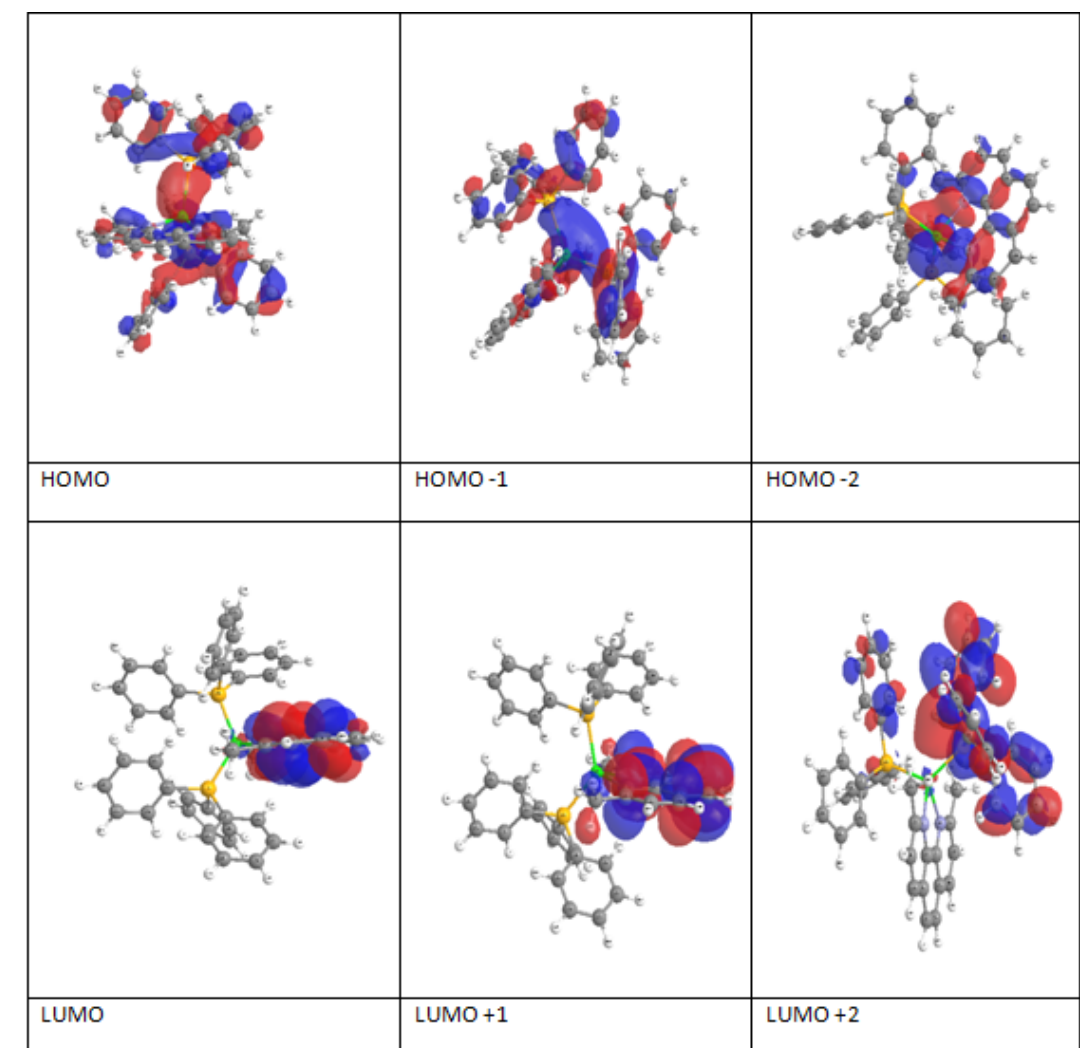
FIGURE 3.3 – Isosurfaces des orbitales frontieres $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp}]$

TABLE 3.3 – Etude orbitalaire de la molécule de cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})]$ [N-N = dmp]

Orbitale	N 0	Energie (eV)	Caractère
LUMO+4	205	-1.294	$50\% \pi^*_{(\text{Triphénylphosph1})} + 49\% \pi^*_{(\text{triphénylphosph2})}$
LUMO+3	204	-1.353	$86\% \pi^*_{(\text{triphénylphosph2})}$
LUMO+2	203	-1.696	$94\% \pi^*_{(\text{dmp-CN})}$
LUMO+1	202	-2.663	$100\% \pi^*_{(\text{dmp-CN})}$
LUMO	201	-3.034	$99\% \pi^*_{(\text{dmp-CN})}$
$\Delta(E)$		-4.566	
HOMO	200	-6.600	$37\% d_{(\text{cu})} + 34\% \pi_{(\text{Triphénylphosp1})} + 23\% \pi_{(\text{triphénylphosph2})}$
HOMO-1	199	-6.913	$30\% \pi_{(\text{triphénylphosph2})} + 29\% \pi_{(\text{Triphénylphosp1})} + 28\% d_{(\text{cu})} + 13\% \pi_{(\text{dmp-CN})}$
HOMO-2	198	-7.264	$69\% d_{(\text{cu})} + 23\% \pi_{(\text{dmp-CN})}$
HOMO-3	197	-7.610	$61\% \pi_{(\text{triphénylphosph2})} + 35\% \pi_{(\text{Triphénylphosp1})}$
HOMO-4	196	-7.636	$56\% \pi_{(\text{dmp-CN})} + 26\% \pi_{(\text{Triphénylphosp1})} + 15\% \pi_{(\text{triphénylphosph2})}$

On remarque que l'orbitale HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur les trois ligands Triphénylphosphine1 ,Triphénylphosphine2 , dmp-CN et centrée sur le métal Cu , HOMO-2 est délocalisées sur le ligand Triphénylphosphine2 , dmp-CN et centrée sur le métal Cu HOMO-3 est délocalisées sur les deux ligands Triphénylphosphine2 , Triphénylphosphine1 HOMO-3 est délocalisées sur les tout ligands.

Concernant les orbitales virtuelles LUMO et LUMO+1 , LUMO+2 elles sont délocalisées sur le dmp-CN et l'orbitale virtuelle LUMO+3 est délocalisée sur les ligands Triphénylphosphine1 et Triphénylphosphine2 et centrée sur le métal Cu . LUMO+4 est délocalisées sur les deux ligands Triphénylphosphine1 , Triphénylphosphine2.

3.3 Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT39

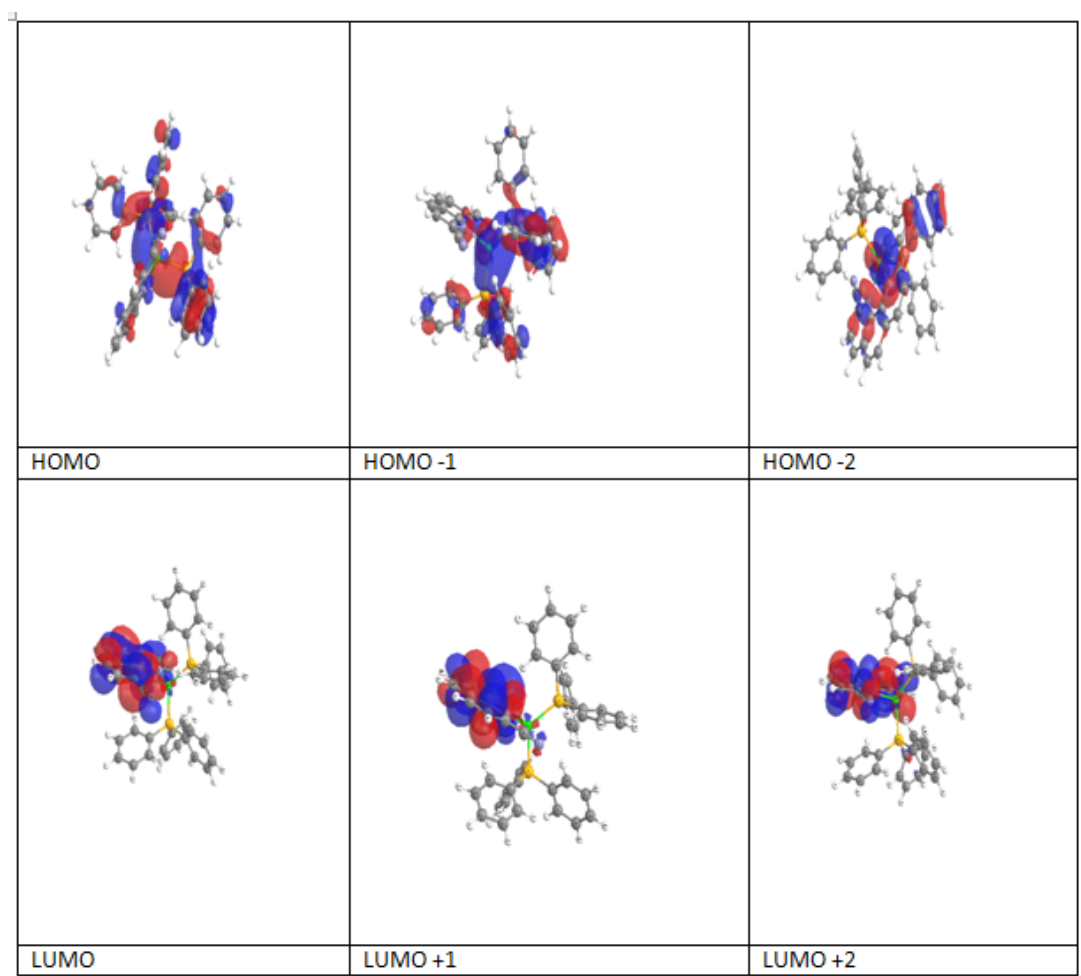


FIGURE 3.4 – Isosurfaces des orbitales frontières $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2][\text{N-N} = \text{dmp CN}]$

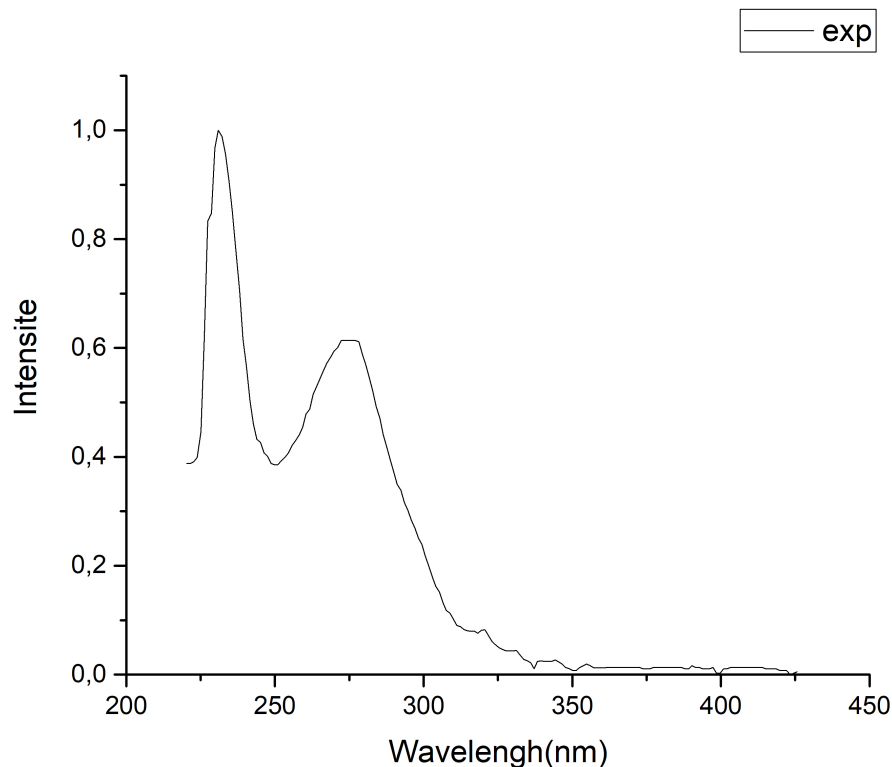
3.3 Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT :

3.3.1 Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe cuivre $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})][\text{N-N} = \text{dmp}]$

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe 1 [6] $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})][\text{N-N} = \text{dmp}]$ a été enregistré entre 225 et 450 nm. Il comporte deux bandes. La première bande est intense elle est observée vers 235 nm et la deuxième bande est moins intense que la première est observée vers 275 nm.

3.3.2 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh₃)₂][N-N = dmp]

FIGURE 3.5 – Spectre expérimental de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh₃)₂][N-N = dmp] dans CH₂Cl₂



3.3.2 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh₃)₂][N-N = dmp]

Les 120 premiers états excités singulets ont été étudiés avec la méthode TD-PBE0. Les énergies, les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur et les caractères de ces états sont présentés dans le tableau

[H]

TABLE 3.4: Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe [Cu(N-N)(PPh₃)₂][N-N = dmp] et les forces d'oscillateurs correspondantes

Etat	$E(cm^{-1})$	$\lambda(nm)$	$f \geq 0.02$	transition	Caractère
S1	27337	365	0,0519	HOMO-LUMO (88%), H-2-LUMO (10%)	MLCT/LLCT/IL
S8	34172	292	0,0483	HOMO-L+2 (87%)	MLCT /IL
S10	35063	285	0,1313	HOMO-L+3 (86%)	MLCT /IL
S11	35794	279	0,049	HOMO-L+4 (72%)	MLCT /IL
S12	36246	275	0,0293	H-1-L+2 (32%), H-1-L+3 (14%), HOMO-L+4 (14%)	MLCT/LLCT /IL
S13	36636	272	0,0206	H-16-LUMO (20%), H-14-LUMO (14%), H-11-LUMO (15%)	MLCT/LLCT
S14	36803	271	0,0912	H-17-LUMO (24%), H-4-LUMO (12%), H-1-L+2 (10%)	MLCT/LLCT /IL
S15	37006	270	0,0745	H-1-L+2 (14%), H-1-L+3 (16%), HOMO-L+6 (49%)	MLCT/LLCT/IL
S17	37339	267	0,0362	H-4-L+1 (12%), H-2-L+2 (10%), H-1-L+3 (19%), HOMO-L+6 (15%), HOMO-L+7 (21%)	MLCT/LLCT/IL
S18	37658	265	0,1498	H-4-LUMO (26%), H-6-LUMO (18%), H-1-L+3 (11%)	MLCT/LLCT /IL

Continued on next page

3.3.2 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp4]

TABLE 3.4 – Continued from previous page

Etat	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$f \geq 0.02$	transition	Caractère
S19	37806	264	0,1654	H-4-L+1 (15%) , H-1-L+3 (17%) , HOMO-L+6 (17%) , HOMO-L+7 (12%)	MLCT/LLCT /IL
S21	38236	262	0,0672	H-7-LUMO (42%)	LLCT
S22	38338	261	0,0702	H-2-L+3 (27%) , HOMO-L+8 (27%)	MLCT/LLCT /IL
S24	38479	260	0,0514	H-4-L+1 (16%) , H-1-L+4 (29%) , HOMO-L+7 (17%)	MLCT/LLCT /IL
S25	38566	259	0,0699	H-2-L+3 (34%) , H-1-L+4 (14%) , HOMO-L+7 (14%)	MLCT/LLCT /IL
S28	38948	257	0,0237	H-9-LUMO (12%) , H-8-LUMO (40%)	LLCT
S29	38994	256	0,0774	HOMO-L+9 (64%)	MLCT / IL
S30	39045	256	0,1166	H-17-LUMO (12%) , H-7-LUMO (19%) , H-6-LUMO (25%)	LLCT /MLCT
S33	39509	253	0,0281	H-1-L+5 (22%) , H-1-L+6 (44%) , HOMO-L+9 (12%)	MLCT/LLCT /IL
S34	39546	253	0,0285	H-7-L+1 (14%) , H-1-L+5 (16%)	MLCT/LLCT /IL
S36	39782	251	0,0231	H-1-L+5 (24%) , H-1-L+6 (22%) , H-1-L+7 (14%)	MLCT/LLCT /IL
S66	42633	235	0,0255	H-5-L+2 (16%) , H-1-L+10 (25%)	MLCT/LLCT /IL
S68	43010	233	0,0264	H-3-L+3 (42%) , H-2-L+9 (27%)	LLCT /MLCT
S70	43179	232	0,0417	H-2-L+9 (21%) , HOMO-L+16 (10%)	MLCT/LLCT /IL
S81	44177	226	0,0227	H-16-L+2 (10%)	IL/MLCT
S83	44413	225	0,0253	H-8-L+2 (12%) , H-4-L+2 (19%)	LLCT/ MLC
S89	44885	223	0,0228	H-3-L+5 (17%) , H-3-L+6 (24%) , HOMO-L+15 (14%)	MLCT/LLCT /IL
S91	44985	222	0,0548	H-2-L+13 (10%) , H-2-L+16 (11%)	MLCT/LLCT /IL
S92	44994	222	0,0426	HOMO-L+15 (12%) , HOMO-L+17 (33%)	MLCT/LLCT /IL
S93	45132	222	0,0387	H-3-L+5 (30%) , H-3-L+7 (33%)	MLCT/LLCT /IL

3.3.2 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp] 41

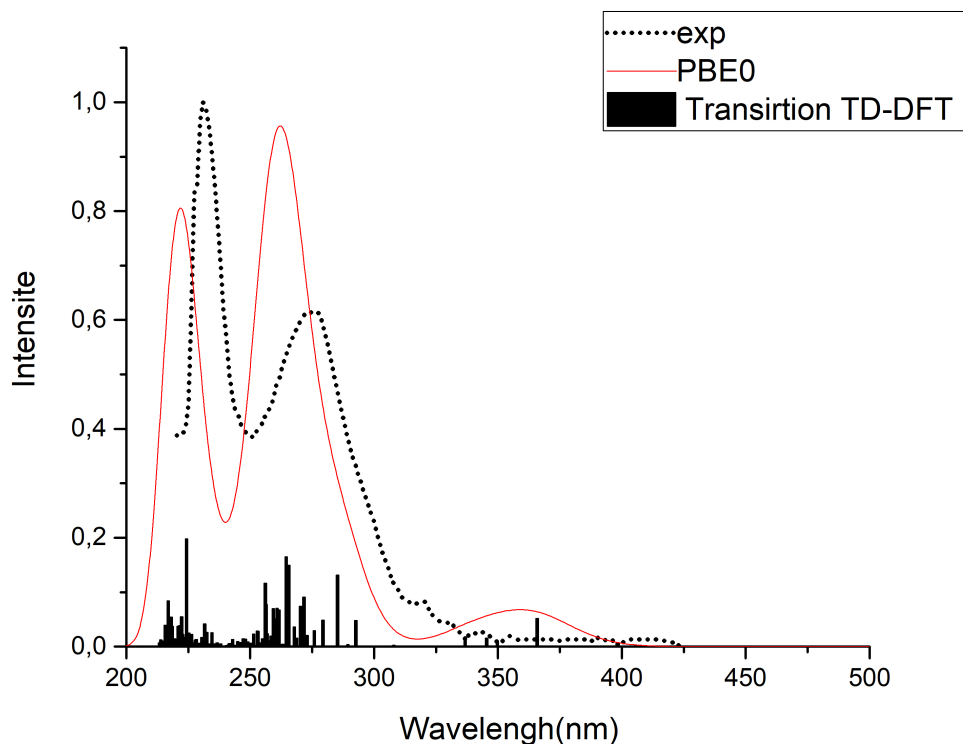


FIGURE 3.6 – Spectre théorique et expérimental de [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp]

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp] a été étudié entre 250nm et 450 nm , le spectre simulé commence 210 à 450 nm avec une différence de 10 nm avec le spectre expérimental . Le spectre contient trois bandes.

L'état excité S1 (365 nm avec une force d'oscillateur $f= 0,0519$) responsables de l'apparition de faible bande avec un caractère mixte MLCT/LLCT/IL cette bande est assignée à la troisième bande observée expérimentalement .

la deuxième bande quant à elle est formée par la contribution des états excités singlets S11 ,S12 , S13 , S14 , S15 , S17 , S18 , S19 , s21 , S22 , S24 , S25 , S28 , S29 , S30 , S33 , S34 et S36 est calculée entre (279nm et 251nm) avec des forces d'oscillateurs égale à 0.049 , 0.0293 , 0.0206 , 0.0912 , 0.0745 , 0.0362 , 0.1498 , 0.1654 , 0.0672 , 0.0702 , 0.0514 , 0.0699 , 0.0237 , 0.0774 0.1166 , 0.0281 , 0.0285 et 0.0231 respectivement avec les états excités cette bande est assignée à deuxième bande observée expérimentalement.

les états excités S66 , S68 , S70 , S81 , S83 , S89 , S91 , S92 et S93 calculerentre (235nm et 222nm) des forces d'oscillateurs 0.0255 , 0.0264 , 0.0417 0.0227 , 0.0253 , 0.0228 , 0.0548 , 0.0426 et 0.0387 respectivement avec les états excités cette bande correspond à l'apparition de la première bande , cette dernière est assignée à la première bande observée expérimentalement.

3.3.3 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp CN]

Le spectre UV-visible expérimental du complexe 2 [6] [Cu(N-N)(PPh 3)2(CN)][N-N = dmp] commence à 200 de 420 nm Il comporte trois bandes . la première bande est faible elle est observée vers 350 nm et la deuxième bande est tres intense elle est observée vers 275 nm , la troixieme est moins intense que la deuxieme est observe vers 225 nm .

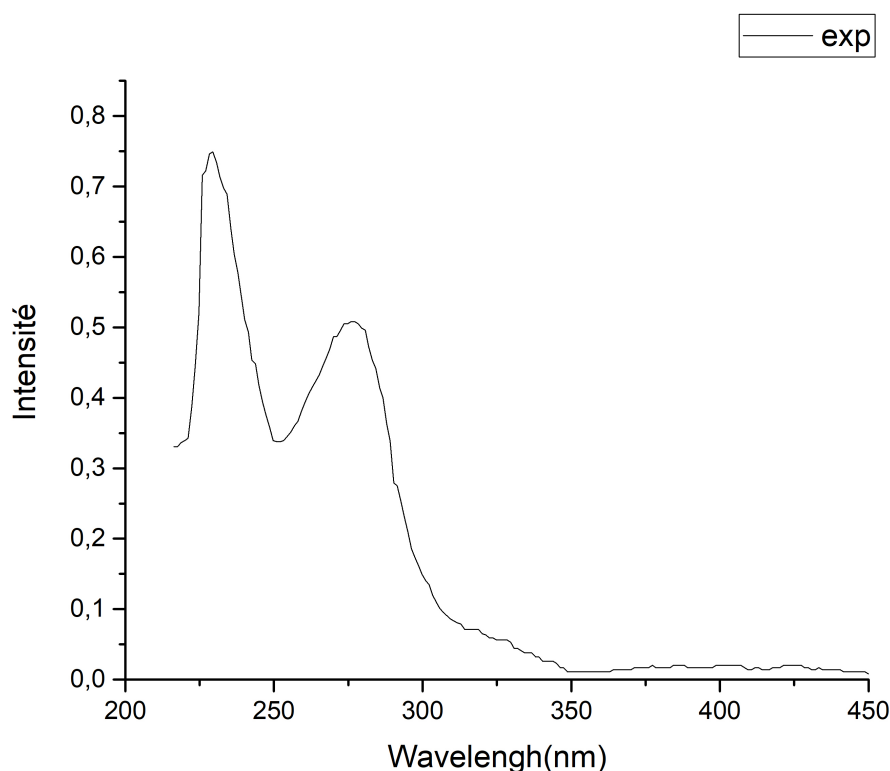


FIGURE 3.7 – Spectre expérimental de [Cu(N-N)(PPh 3)2(CN)][N-N = dmp] dans CH_2Cl_2

3.3.4 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp CN]

Les 120 premiers états excités singlets ont été étudiés avec la méthode TD-PBE0 . Les énergies , les longueurs d'onde , les forces d'oscillateur et les caractères de ces états sont présentés dans le tableau

Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide de l'approche TDDFT comme il est implémenté dans le programme Gaussian verront 120 états de transition singlet .

3.3.5 Etude TD-DFT de complexe cuivre [Cu(N-N)(PPh 3) 2][N-N = dmp CN]

Les transitions électroniques ont été calculées à l'aide de l'approche TDDFT comme il est implémenté dans le programme Gaussian verront 120 etat de transition singulet. [11]

TABLE 3.5: Les énergies (cm⁻¹ et nm) des états excités singlets les plus bas du complexe[Cu(N-N)(PPh 3) 2 (CN)][N-N = dmp] et les forces d'oscillateurs correspondantes

Etat	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$f_{0.02} \geq$	transition	Caractère
S1	22458	445	0,0434	HOMO-LUMO (97%)	MLCT/LLCT
S4	25503	392	0,0487	HOMO-L+1 (92%)	MLCT/LLCT
S7	31087	322	0,0703	H-5-LUMO (14%) , H-4-LUMO (68%)	IL/LLCT
S15	33555	298	0,023	H-7-LUMO (10%) , HOMO-L+2 (59%)	MLCT/IL
S27	35767	280	0,0974	HOMO-L+4 (71%)	MLCT/LLCT
S30	36055	277	0,1044	H-18-L+1 (10%) , H-15-LUMO (10%) , H-6-L+1 (12%) , H-4-L+1 (16%)	MLCT/LLCT/IL
S32	36360	275	0,0452	H-7-L+1 (15%) , HOMO-L+5 (17%) , HOMO-L+6 (29%)	MLCT/LLCT/IL
S35	36660	273	0,2166	H-18-LUMO (18%) , H-5-L+1 (10%) , HOMO-L+5 (15%) , HOMO-L+6 (23%)	MLCT/LLCT/IL
S38	37165	269	0,1076	H-13-L+1 (26%) , H-11-L+1 (10%) , H-8-L+1 (11%)	MLCT/LLCT
S43	37964	263	0,0575	H-1-L+3 (12%) , HOMO-L+7 (47%)	MLCT/LLCT/IL
S46	38376	261	0,2086	H-18-L+1 (13%) , H-15-L+1 (27%) , H-13-L+1 (10%) , H-1-L+3 (10%)	MLCT/LLCT/IL
S47	38660	259	0,0423	H-18-L+1 (31%) , H-14-L+1 (10%) , H-12-L+1 (25%)	MLCT/LLCT
S48	38877	257	0,0392	HOMO-L+8 (74%)	MLCT/IL
S49	39157	255	0,037	H-1-L+5 (66%)	MLCT/LLCT/IL
S51	39405	254	0,0555	H-1-L+6 (43%) , HOMO-L+9 (22%)	MLCT/LLCT/IL
S53	40112	249	0,0339	H-2-L+3 (51%) , HOMO-L+10 (26%)	MLCT/IL
S54	40425	247	0,0543	H-2-L+3 (27%) , HOMO-L+10 (37%)	MLCT/IL
S68	42870	233	0,0268	H-6-L+2 (10%) , H-1-L+10 (31%)	MLCT/LLCT/IL
S70	43387	230	0,0216	H-6-L+2 (45%) , H-1-L+10 (16%)	MLCT/LLCT/IL
S79	44116	227	0,0456	H-12-L+2 (10%) , H-7-L+2 (10%) , H-2-L+8 (10%)	MLCT/LLCT/IL
S80	44182	226	0,0669	H-3-L+3 (29%) , HOMO-L+15 (14%)	MLCT/LLCT/IL
S83	44381	225	0,0369	H-15-L+2 (16%) , H-12-L+2 (10%) , HOMO-L+17 (10%)	MLCT/LLCT/IL
S84	44464	225	0,0583	HOMO-L+17 (19%)	MLCT/LLCT/IL
S90	45094	222	0,043	H-7-L+3 (35%)	IL
S95	45419	220	0,0289	H-3-L+4 (13%) , H-2-L+9 (16%)	MLCT/LLCT/IL
S98	45559	219	0,0224	H-11-L+2 (10%) , H-4-L+3 (10%)	LLCT/IL
S100	45672	219	0,0537	H-11-L+2 (15%) , H-5-L+3 (12%) , H-4-L+3 (13%)	LLCT/IL
S102	45765	219	0,0295	H-11-L+2 (10%)	LLCT
S103	45786	218	0,0534	H-1-L+14 (13%)	MLCT/LLCT/IL
S105	46012	217	0,0323	H-2-L+10 (15%)	MLCT/LLCT/IL
S108	46096	217	0,0337	H-5-L+4 (15%)	MLCT/LLCT/IL
S112	46370	216	0,0276	H-27-LUMO (15%) , H-21-LUMO (11%)	MLCT/LLCT/IL
S114	46440	215	0,029	H-5-L+3 (13%)	MLCT/LLCT/IL
S116	46520	215	0,0352	H-8-L+4 (14%)	IL
S117	46563	215	0,0801	H-16-L+2 (10%)	MLCT/LLCT/IL
S119	46705	214	0,0408	H-23-LUMO (12%) , H-18-L+2 (22%) , H-16-L+2 (12%)	MLCT/LLCT/IL

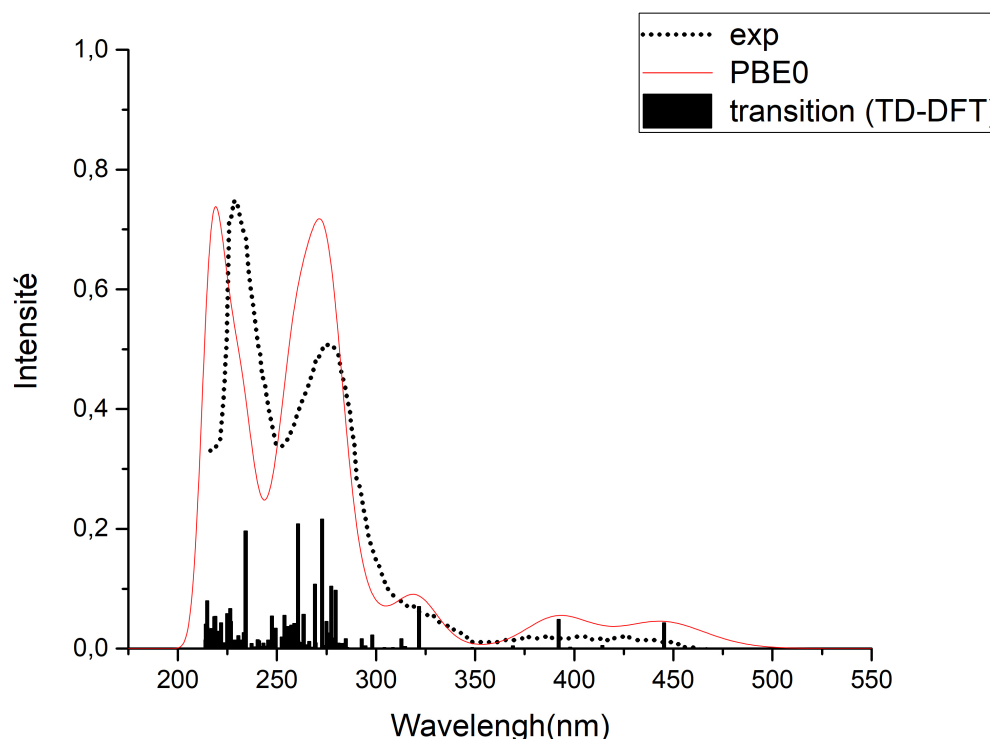


FIGURE 3.8 – Spectre théorique et expérimental cuivre [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp CN]

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Cu(N-N)(PPh 3)2][N-N = dmp CN] a été étudié entre 200nm et 450 nm , le spectre calculé commence 214 à 445 nm avec une différence de 20 nm avec le spectre expérimental , le spectre contient trois bandes.

L'état excité S 1 (445 nm avec une force d'oscillateur $f= 0.0434$) responsables à l'apparition de faible bande avec un caractère mixte MLCT/LLCT/IL cette bande est assignée à la troisième bande observée expérimentalement.

la deuxième bande quant à elle est formée par la contribution des états excités singlets S68 , S70 , S79 , S80 , S83 , S84 , S90 , S95 , S98 , S100 , S102 , S103 , S105 , S108 , S112 , S114 , S116 , S117 , S7 et S119 est calculée entre (214nm et 233nm) avec des forces d'oscillateurs 0 ,0268 , 0 ,0216 , 0 ,0456 , 0 ,0669 , 0,0369 , 0,0583 , 0,043 , 0,0289 , 0,0224 , 0,0537 , 0,0295 , 0,0534 , 0,0323 , 0,0337 , 0,0276 , 0,029 , 0,0352 , 0,0801 , 0,0703 et 0,0408 respectivement avec les états excités cette bande est assignée à la première bande observée expérimentalement.

les états excités S15 , S27 , S30 , S32 , S35 , S38 , S43 , S46 , S47 , S48 , S49 , S51 , S53 , S54 et S4 est calculée entre (247nm et 298nm) avec des forces d'oscillateurs 0,023 , 0,0974 ,0,1044 , 0,0452 ,0,2166 , 0,1076 , 0,0575 , 0,2086 , 0,0423 , 0,0392 , 0,037 , 0,0555

, 0.0339 , 0 .0543 et 0 .0487 respectivement avec les états excités cette bande est assignée à deuxième bande observée expérimentalement.

3.3.6 Comparaison entre les deux spectres théoriques

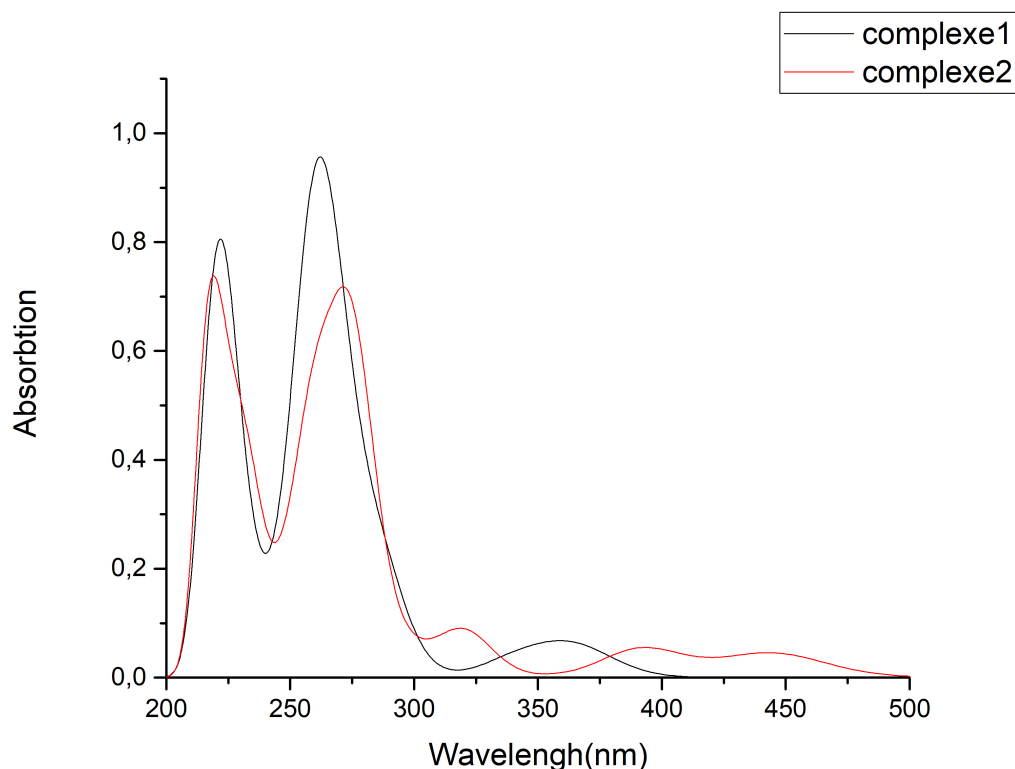


FIGURE 3.9 – Spectres theoriques du deux complexe du cuivre

on remarque que les deux spectre sont simulaire avec des petite defference a cause de l'effet inductif. $-\text{[Cu(N-N)(PPh 3)}_2\text{][N-N = dmp]}$ qui contien des groupement donneur $+I$ (la plus part des atomes H ,P N) . $-\text{[Cu(N-N)(PPh 3)}_2\text{][N-N = dmp CN]}$ qui contien des groupement attracteur $-I$ l'effet du groupe cyano (CN) .

3.3.7 Comparison d'Absorbtion maximale λ_{max}

[H]

on remarque que pour : $-\text{[Cu(N-N)(PPh 3)}_2\text{][N-N = dmp]}$ la déffernce de $\lambda_{max}(nm)$ entre les resultats exprimentaux et théorique est de $\Delta = 10,9nm$ du trois bande. $-\text{[Cu(N-N)(PPh 3)}_2\text{][N-N = dmp CN]}$ la deffernce de $\lambda_{max}(nm)$ entre les resultats exprimentaux

TABLE 3.6 – Tableau de comparaison de $\lambda_{max}(nm)$ pour les deux molecules

	Absorption $\lambda_{max}(nm)$ exprimentale [6]	Absorption theorique $\lambda_{max}(nm)$
$[Cu(N - N)(PPh_3)_2][N - N = dmp]$	229 /274/373	221.711 /262.026/357.894
$[Cu(N - N)(PPh_3)_2][N - N = dmpCN]$	227 /278 /403	221.271 / 262.380 /359.507

et theorique est de $\Delta\lambda = 64nm$ du troisieme bande . cette defference est plus grande a cause de la derniers bande qui la defference aux $\Delta_3 = 43.4(nm)$. donc les calculs theoriques sont satisfaits de l'absorbtion maximale de la longueur d'onde λ_{max} .

3.4 Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singlets les plus bas de deux complexes de cuivre, nous avons utilisé les méthodes DFT /TD DFT avec plusieurs fonctionnelles B3LYP, cam-B3LYP b3pw91, bvp86, PBE0 et mPW1PW91. Les calculs d'optimisations de géométrie, donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Nous choisissons la fonctionnelle PBE0 qui donne meilleur résultat.

Nous avons déterminé la nature des orbitales frontières du complexes.

Nous avons déterminé la nature des transitions électroniques (les caractères de transfert de charge) de deux complexes.

les spectres simulés théoriquement du complexes du deux complexes $[Cu(N-N)(PPh_3)_2][N-N = dmp]$ et $[Cu(N-N)(PPh_3)_2(CN)][N-N = dmp]$ possèdent la même allure que le spectre expérimental. Nous comparons la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) obtenus théoriquement du complexes et expérimental. Nous avons assigné toutes les bandes observées expérimentalement.

Bibliographie

- [1] Rodney J Bartlett. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra : a step toward predictive quantum chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(5) :1697–1708, 1989.
- [2] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The pbe0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13) :6158–6170, 1999.
- [3] Jacopo Tomasi, Benedetta Mennucci, and Roberto Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8) :2999–3094, 2005.
- [4] E Cancès, BENEDETTA Mennucci, and J Tomasi. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model : Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of chemical physics*, 107(8) :3032–3041, 1997.
- [5] Maurizio Cossi, Vincenzo Barone, Benedetta Mennucci, and Jacopo Tomasi. Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. *Chemical Physics Letters*, 286(3-4) :253–260, 1998.
- [6] Lin-Li Hu, Chang Shen, Wing-Kin Chu, Jing Xiang, Fei Yu, Ge Xiang, Yan Nie, Chun-Leung Kwok, Chi-Fai Leung, and Chi-Chiu Ko. Synthesis, structures and photophysical properties of cu (i) phosphine complexes with various diimine ligands. *Polyhedron*, 127 :203–211, 2017.
- [7] E von Schrodinger. Quantization as a problem of proper values (part 1). *Annalen der Physik*, 79 :361–376, 1926.
- [8] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [9] John C Slater. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10) :1293, 1929.
- [10] DR Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In *Mathematical Procee-*

- dings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 426–437. Cambridge University Press, 1928.
- [11] Robert S Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10) :1833–1840, 1955.
- [12] Per-Olov Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Physical Review*, 97(6) :1474, 1955.
- [13] WJ Hehre, L Radom, PVR Schleyer, and JA Pople. Wiley; new york : 1986. *Ab initio molecular orbital theory*, pages 63–101.
- [14] Chr Møller and Milton S Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, 46(7) :618, 1934.
- [15] Jiří Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11) :4256–4266, 1966.
- [16] Jiří Čížek. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. *Advances in chemical physics*, pages 35–89, 1969.
- [17] John D Watts and Rodney J Bartlett. The coupled-cluster single, double, and triple excitation model for open-shell single reference functions. *The Journal of chemical physics*, 93(8) :6104–6105, 1990.
- [18] Jozef Noga and Rodney J Bartlett. The full ccsdt model for molecular electronic structure. *The Journal of chemical physics*, 86(12) :7041–7050, 1987.
- [19] Stanislaw A Kucharski and Rodney J Bartlett. The coupled-cluster single, double, triple, and quadruple excitation method. *The Journal of chemical physics*, 97(6) :4282–4288, 1992.
- [20] P Hohenberg and W Kohn. *Phys. rev. B*, 136 :864–871, 1964.
- [21] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [22] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [23] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048, 1981.

- [24] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [25] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.
- [26] L Wilk, M Nusair, and SH Vosko. The fermi contact contribution to the knight shift in be from self-consistent spin-polarized calculations. *Canadian Journal of Physics*, 59(4) :585–595, 1981.
- [27] James D Patterson. Density-functional theory of atoms and molecules : Robert g. parr and weitaoyang. oxford university press, new york, and clarendon press, oxford (1989). us 55.333 pages, 1989.
- [28] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.
- [29] JA White and DM Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in car-parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 50(7) :4954, 1994.
- [30] Richard C Bingham, Michael JS Dewar, and Donald H Lo. Ground states of molecules. xxv. mindo/3. improved version of the mindo semiempirical scf-mo method. *Journal of the American Chemical Society*, 97(6) :1285–1293, 1975.
- [31] Michael JS Dewar, Eve G Zoebisch, Eamonn F Healy, and James JP Stewart. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1 : a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13) :3902–3909, 1985.
- [32] James JP Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods ii. applications. *Journal of computational chemistry*, 10(2) :221–264, 1989.
- [33] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12) :997, 1984.
- [34] Ionel Haiduc and Jerry J Zuckerman. *Basic organometallic chemistry : containing comprehensive bibliography*. Walter de Gruyter, 2011.
- [35] Xavier Luciani. *Analyse numérique des spectres de fluorescence 3D issus de mélanges non linéaires*. PhD thesis, 2007.
- [36] F Rouessac and A Rouessac. Analyse chimique «méthodes et techniques instrumentales modernes» éditions dunod. *ChapI : Chromatographie, aspects généraux*, pages 7–33, 2004.

- [37] MJE Frisch, Gary W Trucks, H Bernhard Schlegel, Gustavo E Scuseria, Mike A Robb, James R Cheeseman, Giovanni Scalmani, Vincenzo Barone, Benedetta Men-
nucci, GA ea Petersson, et al. Gaussian 09 revision d. 01. 2014.
- [38] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zu-
rek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro : an advanced semantic chemical editor,
visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1) :17, 2012.
- [39] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation
functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of chemical
physics*, 104(3) :1040–1046, 1996.
- [40] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti
correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review
B*, 37(2) :785, 1988.
- [41] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range
behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The m
pw and m pw1pw models. *The Journal of chemical physics*, 108(2) :664–675, 1998.
- [42] Takeshi Yanai, David P Tew, and Nicholas C Handy. A new hybrid exchange–
correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical
physics letters*, 393(1-3) :51–57, 2004.
- [43] Thomas V Russo, Richard L Martin, and P Jeffrey Hay. Density functional calcula-
tions on first-row transition metals. *The Journal of chemical physics*, 101(9) :7729–
7737, 1994.
- [44] Hamit Alyar. A review on nonlinear optical properties of donor-acceptor derivatives
of naphthalene and azanaphthalene. *Rev Adv Mater Sci*, 34 :79–87, 2013.