

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ DE SAIDA Dr MOULAY TAHAR

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du

**DIPLÔME DE MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Thème

**Étude NBO des propriétés de complexation de quelques métaux de transition avec des ligands mono- et bidentés**

Présenté par : Neoui khaled

Soutenu le 12 /07 /2021 devant le jury composé de

Président	Guendouzi Abdelkrim	MCA	Université de Saida
Examinatrice	Hadji Djebar	MCA	Université de Saida
Rapporteur	Brahim Houari	Pr	Université de Saida

Année Universitaire 2020-2021

A mes  
parents

A mes frères ,mes sœurs et  
leurs petits

A mes amis et mes collègues

A tous les gens qui m'ont  
soutenu

**REMERCIEMENTS**

Tout d'abord, nous remercions Dieu Tout-Puissant de nous avoir accordé volonté, santé, patience et mesure Au cours de nos années d'études.

Je tiens en particulier à remercier M. Houari brahim pour l'effort qu'il a fourni pour mener à bien ce mémorandum en mettant à disposition toutes les capacités et expertises sans aucune négligence et en lui fournissant toutes les conditions pour la réalisation de ce projet.

Je tiens en particulier à remercier Hadji djebur pour l'effort qu'il a fourni pour mener à bien ce mémorandum en mettant à disposition toutes les capacités et expertises

J'exprime mes sincères remerciements au professeur Gundouzi AbdulKarim en présentant et en créant les conditions de cet entretien, en lui souhaitant bonne santé et acceptation de jugement pour ce travail.

Je remercie également l'équipe chargée de la formation chimie et informatique pour encourage les. Merci beaucoup pour ma promotion, pour l'option "Computational Chemistry", qui était à bien des égards si Camarades d'exception. L'atmosphère inoubliable qu'ils ont réussi à créer dans le groupe.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis de partout et d'ailleurs d'être venus et de les soutenir tout le temps longue période de travail.

En savoir plus sur ce texte source Vous devez indiquer le texte source pour obtenir des informations supplémentaires.

## Table des matières

### Introduction générale

### Chapitre I

Les métaux de transition et Spectroscopie électromagnétique

I. Introduction.....	11
II. Les métaux de transition .....	12
II.1 .Les complexes des métaux de transition .....	12
II.1.1 .La sphère de coordination interne .....	12
II.1.2 .La sphère de coordination externe.....	13
II.1.3 . Le Types de complexes .....	13
II.1.4 .Ligands .....	13
II.2 . Les différents types de ligands.....	13
II.2.1 . Ligands L à 2 électrons.....	14
II.2.2 . Ligands L2 à 4 électrons.....	14
II.2.3 .Ligands L3 à 6 électrons.....	14
II.2.4. Type Ligand(L).....	14
II.2.5.Type Ligand(x).....	15
II.2.6.Cas de ligand pontant.....	15
III. Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons.....	16
IV. Nombre totale d'électrons, règle des dix -huit électrons.....	16
IV.1.Cas spéciaux .....	17
IV.2 . Nombre d'oxydation.....	18
V. Nombre d'oxydation et configuration électronique d <sup>n</sup> .....	20
V.1. Rappels sur les interactions intermoléculaires.....	20
V.2. Interaction de deux orbitales de même énergie .....	21
V.3. Interaction de deux orbitales d'énergies différentes .....	21
VI. Orbitales du métal .....	22
VI.1 . Octaédrique.....	23
VI.2 .Tétraédrique .....	23
VI.2.1 . Orbitales des ligands .....	24
VI.2.2 . Liaison $\sigma$ dans les complexes .....	24
VI.2.3 . Ligands- $\sigma$ -donneurs - $\pi$ - donneurs.....	25
VI.2.4. Ligands - $\sigma$ - donneur - $\pi$ - accepteur.....	25

VII. Spectre électromagnétique .....	28
VII. 1.1. Les rayons gamma $\gamma$ .....	28
VII. 1.2. Les rayons X.....	28
VII. 1.3. Les ultraviolets.....	28
VII. 1.4. Le domaine visible.....	29
VII. 1.5. L'infrarouge.....	29
VII. 2.1. Types des transitions électroniques.....	29
VIII. Règles de sélection des transitions électroniques d-d.....	29
VIII. 1.1. Règle de sélection.....	29
VIII. 1.2. Règles de sélection et symétrie des vibrations.....	30
IX. Les transitions électroniques dans les complexes.....	30
IX.1. Les états excités des composés de coordination.....	30
IX.2. Le mécanisme de transfert de l'état excité.....	30
X. Les états excités de transfert de charge.....	31
X.1.1. A La charge est transférée entre le métal et le ligand.....	31
X.1.2. La charge est transférée entre les ligands.....	32
X.1.3. Intensité des bandes d'absorption.....	33
X.2.1. Force d'oscillateur.....	33
X.2.2. Bande d'absorption.....	34
<b>Chapitre II</b>	
I. Introduction.....	36
II. Généralités sur les méthodes de chimie quantique.....	37
II.1.1. Equation de Schrödinger.....	37
II.1.2.L'approximation Born-Oppenheimer.....	37
II.1.3. Approximation du champ moyen de Hartree .....	37
II.1.4. Approximation Hartree-Fock.....	38
III. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) .....	39
III.1. Fondements fonctionnelle de la densité de la théorie.....	39
III.2. Théorie de Hünenberg et Kuhn.....	39
III.2.1.a. 1 <sup>ere</sup> Théorème .....	39
III.2.2.b.2 <sup>ème</sup> Théorème .....	39
IV. Méthode de Kohn et Sham.....	40
V. Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham.....	40

VI. Approximations utilisées en DFT.....	41
VI.1 . Approximation locale de la densité (LDA).....	41
VI.2.Fonctionnelle de méta-GGA.....	42
VII. Bases d'orbitales atomiques.....	42
VII.1. Les succès et limites de la DFT.....	43
VII.2. pseudo potentiels.....	44
VIII.Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).....	44
<b>Chapitre III</b>	
I. Etude géométrique des complexes HMn(CO) <sub>5</sub> et HRe(CO) <sub>5</sub> .....	48
II. Etude géométrique des complexes CH <sub>3</sub> Mn(CO) <sub>5</sub> etCl Mn(CO) <sub>5</sub> .....	49
III. Etudes géométrique et orbitalaire Cr(CO) <sub>6</sub> .....	51
IV. Etude orbitalaire du complexes.....	51
IV.1. Etude orbitélaire du complexe Cl Mn(CO) <sub>5</sub> .....	51
IV.2. Etude orbitélaire du complexe CH <sub>3</sub> Mn(CO) <sub>5</sub> .....	53
IV.3. Etude orbitélaire du complexe HRe(CO) <sub>6</sub> .....	55
IV.4. Etude orbitélaire du complexe Cr(CO) <sub>6</sub> .....	57
V. Etude TD-DFT du complexes.....	59
v.1. Etude TD-DFT du complexe ClMn(CO) <sub>5</sub> .....	59
v.2. Etude TD-DFT du complexe CH <sub>3</sub> Mn(CO) <sub>5</sub> .....	60
v.3. Etude TD-DFT du complexe HRe(CO) <sub>5</sub> .....	61
v.4. Etude TD-DFT du complexe Cr(CO) <sub>6</sub> .....	63
Conclusion générale.....	65

**Liste des tableaux**

Tableau II: éléments métaux de transition bloc (d)

Tableau IV.A: Configuration électronique et nombre d'électrons de valence,  $m$ , des métaux de transition du bloc d.

Tableau IV.B: Quelques exemples d'application

Tableau IV.2: Échelle d'électronégativité de Allred-Rochow (A) pour les métaux de transition (B) pour les éléments légers

Tableau.I.1: Longueurs de liaison et angle de  $\text{HMn}(\text{CO})_5$

Tableau.I.2: Longueurs de liaison et angle de  $\text{HRe}(\text{CO})_5$

Tableau.II.1: Longueurs de liaison et angle de  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Tableau.II.2: Longueurs de liaison et angle de  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$

Tableau. III: Longueurs de liaison et angle de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Tableau .IV.1.a: Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

Tableau IV.1.b: Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$

Tableau. IV.2.a: Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Tableau. IV.2.b: Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Tableau.IV.3.a: Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_6$

Tableau. IV.3.b: Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_6$

Tableau. IV.4.a: Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Tableau. IV.4.b: Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Tableau.V.1: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  et les

forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Tableau .V.2: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP

Tableau.V.3: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_6$  et les

forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP

Tableau V.4: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3L

### Listes des figures

Figure II.2.1 exemple de Ligands L à 2

Figure II.2.2. exemple de L<sub>2</sub>a 4 électrons

Figure II.2.3. exemple de arènes

Figure II.2.4. Exemples sur les ligands L

Figure II.2.5. Exemples sur les ligands X

Figure II.2.6.A

Figure II.2.6.B

Figure. V.2. Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie

Figure V.3. Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes

Figure VI.1 .géométrie moléculaire octaédrique

Figure VI.2 géométrie moléculaire tétraédrique

Figure .VI.2.2.Diagramme des orbitales moléculaires de ML<sub>6</sub>

Figure VI.2.3 . Diagramme simplifié pour un ligand -  $\sigma$  -  $\pi$  -donneur.

Figure VI.2.4.Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basse vacantes)

Figure.VII.LE SPAGNÉTIQUEECTRE ÉLECTRO

Figure IX.2: Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.

Figure X.1.1. Ligand to Métal Charge Transfer (LMCT) involving an octaèdre d<sub>6</sub>d<sub>6</sub> complexa

Figure X.1.2.Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

FigureI.a. géométrie H Mn(CO)<sub>5</sub>

FigureI.b. géométrie H Re(CO)<sub>5</sub>

FigureII.a. géométrie Cl Mn(CO)<sub>5</sub>

FigureII.b. géométrie CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub>

Figure.III. géométrie Cr(CO)<sub>6</sub>

Figure.V.1.Spectre électronique d'absorption du complexe ClMn(CO)<sub>5</sub> obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91

Figure .V.2.Spectre électronique d'absorption du complexe CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub> obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91

Figure.V.3.Spectre électronique d'absorption du complexe HRe(CO)<sub>5</sub> obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91

Figure.V.4.Spectre électronique d'absorption du complexe cr(co)<sub>6</sub> obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91



### Introduction générale

La chimie Computationnelle est la chimie assistée par ordinateur, c'est à dire le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur, ses applications peuvent être de différentes natures, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique. Les complexes de métaux de transition possèdent un nombre très varié de propriétés photo chimiques à cause de la diversité des combinaisons possibles entre un ou plusieurs centres métalliques et une infinité de ligands. Les couches d du métal, ainsi que les orbitales moléculaires inoccupées basses en énergie des ligands, conduisent à des états excités à des transitions électroniques de nature très variées (centrée sur le métal, à transfert de charge métal vers ligand, à transfert de charge ligand vers métal, à transfert de charge ligand vers ligand ou encore intra-ligand) [2] Transformer la matière pour élaborer des matériaux conduisant à des applications pratiques a été depuis longtemps l'une des préoccupations majeures de l'Homme.

Mais ce c'est relativement récemment que la lumière a été vraiment utilisée pour initier de telles transformations on appelle ce fondement « la photochimie ». Lorsqu'un photon (ou plusieurs) est absorbé, une molécule peut changer d'état électronique, elle est dans un état excité. Dans la plupart des cas, l'état électronique fondamental est un état singulet avec tous les électrons appariés. Les règles de sélection de spin et les considérations de symétrie montrent que seuls des états singulets de symétrie particulière sont accessibles depuis l'état fondamental [1].

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés géométriques, orbitales et spectroscopiques de cinq complexes de métaux de transition  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ;  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ;  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$   $\text{HRe}(\text{CO})_6$  et  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  au niveau TD-DFT. Les résultats ont été comparés avec les données expérimentales disponibles.

Afin de simplifier la lecture de ce manuscrit nous le présentons comme suit :

Le chapitre I est un résumé sur les complexes et les interactions orbitales métal-ligand. De plus une petite introduction à la spectroscopie d'absorption dans les complexes dans laquelle nous avons parlé sur les transitions permises et interdites et les mécanismes de transfert de charge. Dans le chapitre II nous présentons les deux méthodes de chimie quantique DFT et TD-DFT employées au cours de ce travail. Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats théoriques et la comparaison des spectres calculés avec ceux obtenus expérimentalement et on termine par une conclusion générale.

# Chapitre I

## **Les métaux de transition et Spectroscopie électromagnétique**

## I. Introduction

Les éléments de transition peuvent être divisés selon la structure des électrons dans l'atome à travers trois chaînes de transition de base appelées les première, deuxième et troisième chaînes de transition, et deux chaînes internes appelées lanthanides et actinides, où la première chaîne majeure commence par le scandium ou titane, et se termine par l'élément zinc, et la deuxième chaîne contient les éléments de l'yttrium et du cadmium, tandis que la troisième chaîne s'étend de l'élément lanthane au mercure, et ces chaînes de transition de base sont considérées parmi le groupe de trente éléments, qui sont parfois appelé les éléments de bloc de transition D. En effet, le scandium, l'yttrium et le lanthane ne forment pas de liaisons chimiques similaires aux liaisons provenant d'autres éléments de transition, car la nature de ces éléments est similaire aux lanthanides qui sont exclus des éléments de transition de base, et cela est similaire à la traitement différent du zinc, du cadmium et du mercure en raison de leurs propriétés. La première chaîne interne commence du cérium au lutétium, et en raison de la similitude de ces éléments avec le lanthane presque appelé les lanthanides, en plus de considérer l'élément lanthanide parfois comme l'un des lanthanides, quant à la chaîne actinide, elle contient 15 éléments à partir de l'élément actinium et se terminant par l'élément l'oranium. La transition interne est qu'elle est recouverte d'éléments de terres rares et d'éléments actinides. Il existe deux façons d'effectuer cette répartition formelle des électrons (ou encore le décompte des électrons) dans un complexe. La première, qui repose sur un modèle «covalent» de la liaison métal-ligand, est principalement utilisée en chimie organométallique, c'est-à-dire dans les complexes qui possèdent une ou plusieurs liaisons métal-carbone. La seconde, basé sur un modèle «ionique» de la liaison métal-ligand dans lequel les deux électrons sont automatiquement attribués au ligand, est plus souvent employé pour les complexes inorganiques. En fait, les deux méthodes peuvent être utilisées indifféremment car elles conduisent, comme nous le verrons, à des conclusions identiques [1]

## II. Les métaux de transition

La définition des éléments de transition fait référence aux éléments qui se trouvent dans le troisième groupe du tableau périodique, et ces éléments se distinguent par le fait qu'ils sont tous des métaux tels que le fer, l'or, l'argent, le cuivre, le mercure, le zinc, le nickel, chrome et platine. Comme ces éléments se distinguent en étant les plus célèbres du tableau périodique, et les éléments de transition comprennent de nombreux autres éléments moins connus, malgré leur entrée dans de nombreuses applications industrielles telles que le titane, le manganèse, l'arsenic, le tungstène, le vanadium, le molybdène et le palladium, et la liste des éléments de transition contient également l'un des types distincts d'éléments, qui est le technétium qui ne le fait pas. Il a été formé dans la nature mais a été produit artificiellement en 1937 après JC par deux physiciens italiens à la suite de l'interaction du cyclotron, Le scandium et le zinc ne sont pas des métaux de transition, même s'ils font partie du bloc d [1]

**Tableau II:** éléments métaux de transition bloc (d)

**Bloc d**

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac									

### II.1 .Les complexes des métaux de transition

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un Centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. [1]

#### II.1.1 .La sphère de coordination interne

Les complexes orbitaux internes sont des composés de coordination constitués d'un atome métallique central qui ont des orbitaux atomiques hybrides comprenant les orbitales internes d de la coque et les orbites s du p externe. En d'autres termes, l'atome métallique central de ces complexes utilise les orbites de la coque interne pour hybrider les orbitales atomiques. Par conséquent, ces orbitales d sont à un niveau d'énergie inférieur à celui des orbitales s et p [ 1]

**II.1.2 .La sphère de coordination externe**

Les complexes orbitaux externes sont des composés de coordination constitués d'un atome de métal central qui ont des orbitales atomiques hybrides, y compris les orbitales s, p et d de la coque externe. Ici, toutes les orbitales atomiques participent à l'hybridation au même niveau d'énergie. Puisque les orbitales d participant à cette hybridation sont en dehors des orbitales s et p, les complexes formés à partir de ces atomes métalliques sont appelés complexes orbitaux externes. [1.2]

**II.1.3 .Le types de complexes**

La classification des complexes se base sur le nombre d ion (ou d atome) centraux qu'ils comportent. les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central.

1-monométallique 2-bimétallique 3-tri métallique 4-polymétallique.

**II.1.4 .Ligands**

Un ligand est un atome, un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique).

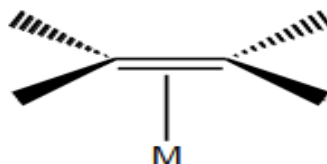
**II.2. Les différents types de ligands**

Les atomes recherchent la stabilité, formant des liaisons chimiques pour l'obtenir, et ces liaisons permettent de mieux assurer la stabilité de l'atome en assurant la stabilité des électrons extérieurs, soit en partageant un électron entre deux atomes, en perdant un électron à un atome à proximité, ou en gagnant un électron, On distingue principalement deux familles de ligands : les ligands L qui apportent une paire d'électrons au métal et les ligands X qui n'en apportent qu'un. L'établissement de la structure de Lewis du ligand permet le classement des ligands dans l'une ou l'autre famille [1.3].

**II.2.1. Ligands L à 2 électrons**

Les molécules porteuses d'un doublet non-liant, comme : H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, ROH, CO, CNR, pyridine.....!

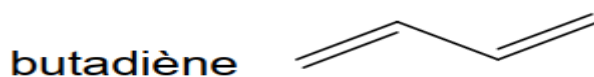
- les donneurs d'une paire liante caractérisant une liaison  $\pi$  comme dans la molécule d'éthylène [1.2.3]



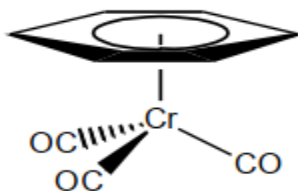
**Figure II.2.1** exemple de Ligands L à 2

**II.2.2 .Ligands L2 à 4 électrons**

Ligands bidentés comme le di méthoxyéthane (DME), disulfures, diamines, di phosphines...[10]



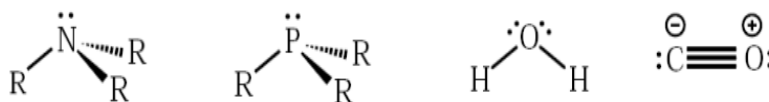
**Figure II.2.2.** exemple de L2a 4 électrons

**II.2.3 .Ligands L3 à 6 électrons**

**Figure II.2.3.** exemple de arènes

**II.2.4.Type Ligand(L)**

Les ligands L toutes les bases de Lewis de la chimie sont des ligands L. On trouve par exemple les amines, les phosphines, l'eau, le monoxyde de carbone, etc.[1.2]



**Figure II.2.4.** Exemples sur les ligands L

### II.2.5. Type Ligand(x)

ce sont tous les radicaux de la chimie : H, CH<sub>3</sub> et tous les radicaux alkyles, OH, Cl, etc.[1.2]

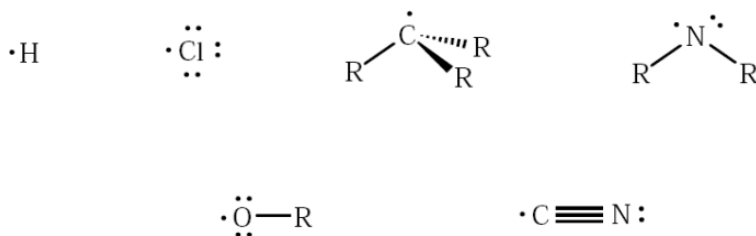


Figure II.2.5. Exemples sur les ligands X.

### II.2.6. Cas de ligand pontant

Liaison latérale de molécules contenant des liaisons  $\sigma$  telles que  $\text{H}_2:\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}_3)_2$  ( $\eta\text{-H}$ )<sub>2</sub>  
Liaisons latérales réticulées contenant plusieurs atomes liés, par exemple l'éthylène dans le sel de Zeise ou avec le fullerène, qui est lié en donnant les électrons de liaison:

$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)]$   $\text{H}_2\text{O}$  Complexes contenant des ligands pontant: ( $\mu\text{-}\eta\text{:}\eta\text{-C}_2\text{H}_2$ )  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  et  $(\text{Cp}^*2\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta\text{:}\eta\text{-N}_2)$  Dioxygène dans le répéteur {(tri sphyrazolylborato) cuivre (II)} ( $\mu\text{-}\eta\text{:}\eta\text{-O}_2$ ), Notez qu'avec certaines liaisons de pontage un mode de pontage alternatif est observé, par exemple  $\kappa, \kappa$ , comme

$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{V}(\mu\text{-N}_2-\kappa(\text{N}), \kappa(\text{N}'))\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$  contient une molécule de pontage à deux azotes, dans laquelle la molécule est symétrique avec les deux centres métalliques (voir Maladie en fonction de la viscosité). La liaison entre espèces liées à peut être étendue sur plusieurs atomes, par exemple dans les ligands allyle, butadiène, mais également dans le cyclopentadiényle ou le benzène dont les électrons peuvent être partagés. Les violations évidentes de la règle des 18 électrons peuvent parfois être expliquées par des composés présentant une sensibilité inhabituelle: Le complexe 18-VE ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ )  $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  contient un cyclopentadiényle lié et un cyclopentadiény le lié  $\eta$ . Réduction du composé 18-VE  $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]$  **Figure II.2.6.B** (où les deux cycles aromatiques sont liés en coordonnée a), résultant en un autre composé 18-VE:  $(\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6))$ . Exemples de cycles polycycliques coordonnés hétérocycliques et inorganiques:  $\text{Cr}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})(\text{CO})_3$  contient du soufre hétérocycle thiophène et  $\text{Cr}(\eta\text{-B}_3\text{N}_3\text{Me}_6)(\text{CO})_3$  contient un cycle de coordonnées inorganiques (cycle B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>). Structure ( $\eta\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sub>2</sub>Mo(N)(N<sub>3</sub>) **Figure II.2.6.A**. Electrons donnés par les "ligands  $\pi$ " versus hapticité [1.4]

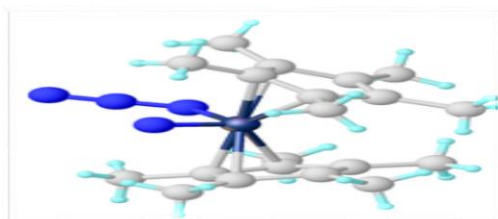

 $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}(\text{N})(\text{N}3)$ 

Figure II.2.6.A

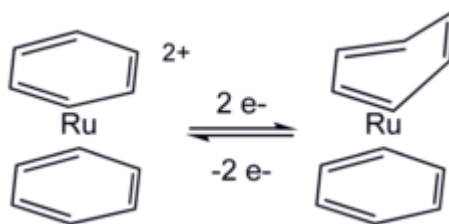

 $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_6)_2]^{2+} \quad \text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)$ 

Figure II.2.6.B

### III. Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons

La base de 18 électrons, ou ce qu'on appelle aussi la règle de Sed wick , explique la stabilité des complexes, que le complexe recherche la stabilité en formant la structure électronique du gaz inerte le plus proche de l'atome central (métal) de ce complexe et ainsi nous voyons que les cinq métaux (V, Mn, Fe, Co, Ni) Il fonctionne dans le même rôle et le gaz inerte le plus proche est Kr krypton, qui a une preuve électronique contenant 36 électrons. Remarque: (carbonyle modérément chargé) Nous savons que le numéro atomique d'un élément désigne métaphoriquement le nombre d'électrons dans l'élément lui-même et donc Le nombre d'électrons dans V est de 23 électrons, mais l'arc dans le composé a un signe négatif. Cela signifie que V a un électron supplémentaire, et donc le nombre devient 24 électrons, et que chacun lié de (carbonyle CO) introduit un électron paire (c'est-à-dire deux électrons) et donc le composé (A) a le même nombre d'électrons To  $24 + 2 * 6 = 36$  électrons, réalisant ainsi la règle. Composé (B): de la même manière: Nombre d'électrons = 25 (de Mn) et 1 de (arc car son signe négatif) +  $2 * 5$  (de CO) Le nombre d'électrons =  $25 + 1 + 10 = 36$  remplit la règle Composé (C): de la même manière: Nombre d'électrons = 26 (de Fe) et 2 de (car l'arc a un signe négatif de 2) +  $2 * 4$  (de CO) Le nombre d'électrons =  $26 + 2 + 8 = 36$  répond à la norme Composite (D) Nombre d'électrons = 27 (de Co) moins 1 (car le signal d'arc est positif, ce qui signifie que le cobalt Co perd un électron converti en un ion positif de Co) plus  $2 * 4$  (le nombre d'électrons du carbonyle CO)  $\implies$  Le nombre d'électrons =  $27 - 1 + 8 = 34$  électrons, qui ne répondent pas à la règle, qui est le composé requis Composite (E) Le nombre d'électrons =  $28 + 2 * 4 = 28 + 8 = 36$  remplit la règle. [4]

### IV. Nombre totale d'électrons, règle des dix -huit électrons

Pour compter l'ionique Cette méthode commence après le nombre d'électrons de l'élément, en supposant un état d'oxydation Exemple: + Fe2 a 6 électrons - S2 a 8 électrons

Deux sont ajoutés à chaque halogénure ou à tout anion lié à l'atome central par une liaison sigma .Ajoutez-en deux pour chaque paire attachée à un métal. (Exemple: la phosphine peut être associée à une seule paire). De même, les acides de Lewis et de Bronsted (protons)



n'apportent rien. Pour les liaisons insaturées telles que les alcènes, un électron est ajouté à chaque atome de carbone lié au métal. Electrons donnés à partir de pièces communes Titre de la colonne Tit de la colonne Tit.

**Tableau IV.A.** Configuration électronique et nombre d'électrons de valence,  $m$ , des métaux de transition du bloc d

1 <sup>e</sup> série	Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $3d^5 4s^1$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$	Cu $3d^{10} 4s^1$	Zn $3d^{10} 4s^2$
2 <sup>e</sup> série	Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	Tc $4d^5 5s^2$	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10} 5s^0$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Cd $4d^{10} 5s^2$
3 <sup>e</sup> série	Lu $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^9 6s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$	Hg $5d^{10} 6s^2$
$m$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

La configuration électronique de valence de ces éléments est du type  $n da (n+1) sb$ ,  $n$  étant respectivement égal à 3, 4 et 5 pour les première, deuxième et troisième séries de transition. Le nombre d'électrons apporté par le métal,  $m$ , est donc égal à  $a + b$ . Notons que certains auteurs ne considèrent pas le zinc comme un élément de transition car ses sous-couches sont complètes (configuration électronique de valence  $3d^{10} 4s^2$ ). Cette remarque s'applique aussi au cadmium ( $Cd, 4d^{10} 5s^2$ ) et au mercure ( $Hg, 5d^{10} 6s^2$ ). Compte tenu de la charge globale  $q$  du complexe, le nombre total d'électrons,  $N_t$ , est égal à :

$$N_t = m + 2\ell + x - q \quad [5]$$

**Tableau IV.B:** Quelques exemples d'application

Complexes	M	$2\ell$	X	$q$	$N^t$
$[Mn(CO)_6]^+$	7	12	0	+1	18
$[Ni(CN)_5]^{3-}$	10	0	5	-3	18
$[Zn(Cl)_4]^{2-}$	12	0	4	-2	18

#### IV.1. Cas spéciaux

Le nombre d'électrons «donnés» par certaines liaisons dépend de la géométrie des liaisons métalliques. Un exemple de cette complication est l'entité M-NO. Lorsque ce groupement est linéaire, le NO est une liaison à trois électrons. Lorsque la sous-unité de M-NO est fortement inclinée dans N, alors le NO est traité comme un pseudo-halogénure, et donc c'est un électron. (Dans l'approche de comptage neutre). La situation n'est pas très différente entre les allèles 3 et 1. Une autre chose inhabituelle du point de vue du comptage d'électrons est le dioxyde de soufre. [1]

#### IV.2 . Nombre d'oxydation

Les atomes neutres isolés ont par définition un nombre d'oxydation (n .o.) nul. Si un atome donne (perd) un électron, on dit qu'il a un nombre d'oxydation égal à un (n .o. = +I) ; s'il en donne deux, n .o. = +II, etc. Réciproquement, si un atome accepte (reçoit) un électron, son nombre d'oxydation devient moins un (n .o. = -I) ; s'il en accepte deux, n .o. = -II, etc. Si l'atome ayant donné ou accepté un ou plusieurs électrons reste isolé, il devient un ion dont la charge est égale à son nombre d'oxydation. Mais bien souvent les donneurs et accepteurs d'électrons sont liés par cet échange et constituent une molécule neutre ou un ion poly atomique, comme H<sub>2</sub>O ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ; alors les atomes ne sont pas considérés comme chargés individuellement. Dans la molécule d'eau par exemple, les atomes d'hydrogène ont donné un électron chacun à l'atome d'oxygène (ce qui complète sa couche de valence), mais il restent liés à l'oxygène, chacun par l'un des deux doublets ainsi constitués. En quelque sorte, chacun de ces doublets « profite » à l'atome d'oxygène comme à l'atome d'hydrogène. Égal au nombre d'électrons perdus ou gagnés, le nombre d'oxydation est nécessairement un nombre entier. Certains décomptes peuvent cependant conduire à des nombres d'oxydation fractionnaires. Il s'agit alors d'un nombre d'oxydation moyen et il convient de détailler le décompte atome par atome (ou ion par ion). Par exemple, le fer de l'oxyde de fer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peut être considéré en comptant que les trois fers possèdent ensemble huit charges positives, car chaque oxygène est un ion O<sub>2</sub><sup>-</sup>. En moyenne le fer possède donc un nombre d'oxydation de 8/3. En fait, deux des trois fers possèdent un nombre d'oxydation (+III) et le 3e un nombre d'oxydation (+II). A total :

$$2 \times (+III) + 1 \times (+II) = 8 \quad [7]$$

**Tableau IV.2:** Échelle d'électronégativité de Allred-Rochow (A) pour les métaux de transition (B) pour les éléments légers

<b>Sc</b> 1,20	<b>Ti</b> 1,32	<b>V</b> 1,45	<b>Cr</b> 1,56	<b>Mn</b> 1,60	<b>Fe</b> 1,64	<b>Co</b> 1,70	<b>Ni</b> 1,75	<b>Cu</b> 1,75	<b>Zn</b> 1,66
<b>Y</b> 1,11	<b>Zr</b> 1,22	<b>Nb</b> 1,23	<b>Mo</b> 1,30	<b>Tc</b> 1,36	<b>Ru</b> 1,42	<b>Rh</b> 1,45	<b>Pd</b> 1,35	<b>Ag</b> 1,42	<b>Cd</b> 1,46
<b>Lu</b> 1,14	<b>Hf</b> 1,23	<b>Ta</b> 1,33	<b>W</b> 1,40	<b>Re</b> 1,46	<b>Os</b> 1,52	<b>Ir</b> 1,55	<b>Pt</b> 1,44	<b>Au</b> 1,41	<b>Hg</b> 1,44

<b>H</b> 2,2						
<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,1	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,1
<b>Na</b> 1,0	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,7	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,4	<b>Cl</b> 2,8

Le nombre d'oxydation ( $N_0$ ) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe :  $N_0 = x+q$   
 Une notation couramment utilisée pour caractériser l'état d'oxydation d'un métal dans un complexe consiste à faire suivre le symbole chimique du métal par le nombre d'oxydation écrit en chiffres romains (Mn(I), Fe(II), Cr(III), etc.).

### Exemples

Complexes	$N_0$	X	q	Etat d'oxydation
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	1	0	+1	Mn(I)
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$	2	5	-3	Ni(II)

Dans les complexes bimétalliques, le calcul du nombre d'oxydation s'effectue en supposant une rupture homolytique de la ou des liaison(s) métal-métal, si elles existent. Cette hypothèse se justifie par le fait que les électronégativités des deux centres métalliques sont égales s'ils sont identiques, ou voisines dans les complexes hétéro nucléaires (tableau I.2 (a)). La présence de liaison(s) entre les métaux ne modifie donc pas leur nombre d'oxydation. À titre d'exemple, un complexe  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2]_2$  peut dans un premier temps être décomposé par l'esprit en deux fragments monométalliques  $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)_2]$  neutres (rupture homolytique) dans lesquels le nombre d'oxydation du molybdène est +2. [1.8]

### V. Nombre d'oxydation et configuration électronique d<sup>n</sup>

Dans le modèle covalent, le nombre d'oxydation du métal,  $no$ , est égal à la charge portée par le métal après avoir effectué une dissociation fictive du complexe au cours de laquelle tous les ligands emportent les deux électrons de la liaison (§ 1.2.2). Pour un complexe de formule générale  $[ML'Xx]q$ , on obtient donc  $no = x + q$  (voir équations(2) et (3)). Dans l'écriture de ce même complexe sous forme ionique (voir équation(6)), la charge portée par le métal est précisément égale à  $x+q$  si bien que les modèles ionique et covalent conduisent au même nombre d'oxydation  $no$  pour le métal. Par voie de conséquence, la même configuration électronique d<sup>n</sup> est obtenue par les deux modèles puisque  $n$  est égal au nombre d'électrons de valence du métal ( $m$ ) diminué de son nombre d'oxydation  $no$  (équation (4)) [ 1.2]

Exemple :

[Ni(CN) 5]3-		
<i>Modèle</i>	<i>covalent</i>	<i>Modèle</i>
type	[Ni(X) 5]3-	<i>ionique</i>
$x = 5 ; q = -3 \Rightarrow no =$		[(Ni2+) (CN-) 5]
+2		$no = +2$
$m = 10 \Rightarrow n = 10 - 2 \Rightarrow$		$m = 10 \Rightarrow Ni^{2+} : d$
d8		

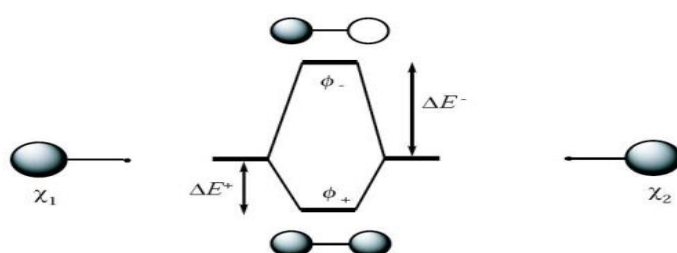
#### v.1.Rappels sur les interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires, plus faibles par leur nature que des liaisons covalentes ou intramoléculaires — permettant ainsi de distinguer molécules et assemblages de molécules sont adressées souvent sous le nom “interactions non covalentes”, “interactions faibles” ou “interactions van der Waals”. Les interactions intermoléculaires ont un rôle important dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie et la biologie. En effet, la structure des cristaux moléculaires (Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc.) et ioniques, des liquides, la compréhension des phénomènes de physisorption 1, et des formes d'édifices biologiques comme protéines et la structure en hélice de l'ADN sont le résultat d'interactions intermoléculaires. Les interactions intermoléculaires jouent un rôle de premier plan dans la chimie supramoléculaire, que J.-M. Lehn 2 définit comme “la chimie au-delà de la molécule” . La chimie supramoléculaire permet de générer des applications comme l'encapsulation de molécules, la catalyse ou l'électronique moléculaire. Les bases de la synthèse de composés supramoléculaires repose sur des concepts qui appartiennent aux interactions intermoléculaires tels que la liaison

hydrogène le  $\pi$  –s la liaison hydrophile ou hydrophobe, voire les interactions électrostatiques ou les interactions à transfert de charge.[9]

### V.2. Interaction de deux orbitales de même énergie

Lorsque deux orbitales atomiques, centrées sur deux noyaux atomiques différents, interagissent pour former deux orbitales moléculaires, le recouvrement des OA dans la région située entre les deux noyaux peut se faire de deux façons différentes selon le signe des fonctions d'onde associée aux OA. Le signe d'une fonction d'onde peut être représenté graphiquement soit par un signe plus ou moins, soit en noircissant un lobe de l'orbitale. Le signe d'une fonction d'onde n'a aucune signification physique en lui-même, il intervient juste lors de la combinaison de plusieurs orbitales.

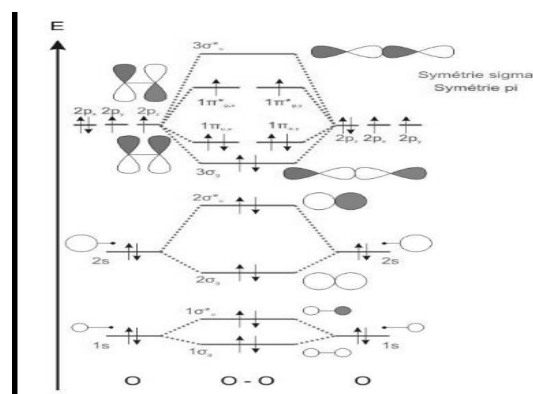


**Figure. V.2.** Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie

Si le recouvrement entre deux orbitales atomiques est nul, soit parce qu'elles ne se recouvrent pas, soit parce qu'un recouvrement constructif dans une région compense exactement un recouvrement destructif dans une autre région, alors l'OM est appelée orbitale non-liante. Une OM non-liante a la même énergie que celle des OA qui la constitue. [ 21]

### V.3. Interaction de deux orbitales d'énergies différentes

Les molécules possédant un diagramme d'OM simple sont celles constituées d'éléments dont la différence d'énergie entre les orbitales de valence (ns) et (np) est suffisamment importante pour pouvoir faire l'approximation que ces orbitales n'interagissent pas. La différence d'énergie entre les orbitales (ns) et (n p) augmentant de gauche à droite dans une ligne de la classification périodique et diminuant de haut en bas dans une colonne, les trois seules molécules où cette approximation est justifiée sont le dioxygène (O<sub>2</sub>), le di fluor (F<sub>2</sub>) et le di néon (Ne<sub>2</sub>, n'existe pas dans la nature) 1. Les diagrammes d'OM simples sont donc construits en faisant uniquement interagir des orbitales atomiques d'énergies identiques. Par exemple, lors de l'interaction de deux atomes d'oxygène, les électrons de valence sont: (2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>, on considérera les interactions : 2s-2s et 2p-2p.



**FigureV.3.** Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes

Le recouvrement entre OA de symétrie  $\sigma$  (recouvrement axial) est plus important que le recouvrement entre OA de symétrie  $\pi$  (recouvrement latéral, de part et d'autre de l'axe internucléaire). L'écart énergétique entre les orbitales  $3\sigma_g$  et  $3\sigma_g^*$  sera donc plus fort que celui entre les orbitales  $1\pi_u$  et  $1\pi_g^*$ . Dans l'exemple de la molécule de dioxygène, chaque atome d'oxygène apporte 8 électrons. Les 16 électrons du dioxygène sont placés dans les orbitales moléculaires en respectant les règles de remplissage énoncées précédemment :  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_g^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_g^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_{u,x})^2(1\pi_{u,y})^2(1\pi_{g,x}^*)^1(1\pi_{g,y}^*)^1$ . Cette configuration électronique fait apparaître des électrons célibataires dans les orbitales  $1\pi_{g,x}^*$  et  $1\pi_{g,y}^*$  et permet de justifier le paramagnétisme de la molécule de dioxygène observé expérimentalement [ 2.8]

## VI. Orbitales du métal

Les composés organométalliques qui incluent les métaux de transition, la coquille de valence se compose des électrons orbitaux s, p, qui ont 8 électrons, et ont 10 électrons répartis 2 dans chacune des cinq orbitales d qui deviennent 18 électrons qui forment une coquille complète pour ces éléments. Ce qui est dû à la théorie des dix-huit. Pour le centre métallique, les orbitales atomiques (OA) décrivant les électrons de cœur ne seront pas prises en compte pour la construction des OM du complexe. Cette approximation peut être justifiée en considérant que ces orbitales n'ont une amplitude importante que dans la région de l'espace proche du noyau et qu'elles jouent donc un rôle négligeable dans la formation des liaisons. On retiendra par contre les OA de valence occupées dans l'état fondamental de l'atome isolé ( $n d$  et  $(n+1)s$ ) ainsi que les orbitales  $(n + 1)p$  qui, bien que vacantes dans l'atome isolé, contribuent à la formation des liaisons métal-ligand dans les complexes des métaux de transition .[2.3]

### VI.1 . Octaédrique

Le terme «octaédrique» est utilisé vaguement par les chimistes qui se concentrent sur l'ingénierie des liaisons de l'atome central, sans considérer les différences entre les liaisons. Par exemple, l'hexamini cobalt (III) ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ) n'est pas octaédrique au sens mathématique du terme, en raison de la direction des liaisons NH, mais est toujours considéré en chimie comme ayant une géométrie octaédrique. Le concept de géométrie de coordination octaédrique a été développé par le chimiste suisse Alfred Werner, afin d'expliquer la stoechiométrie et la similitude dans les complexes. Son intuition a permis aux chimistes de rationaliser le nombre d'isomères dans les complexes. Son nom est également lié à des complexes minéraux de transition octaédriques contenant des amines et des anions simples, souvent appelés «de type Werner» [24]

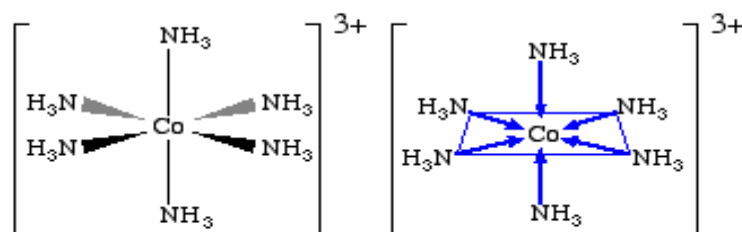


Figure VI.1 .géométrie moléculaire octaédrique

### VI.2 .Tétraédrique

la géométrie moléculaire tétraédrique est la géométrie des molécules où un atome central, noté A, est lié à quatre atomes, notés X, aux sommets d'un tétraèdre régulier (ou presque régulier). Ces composés appartiennent à la classe AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub> selon la théorie VSEPR. Les angles de liaison sont de 109,5° lorsque tous les substituants sont les mêmes, comme dans le cas du méthane (CH<sub>4</sub>)<sup>1,2</sup>. Les tétraèdres parfaitement symétriques appartiennent au groupe ponctuel de symétrie T<sub>d</sub>, mais la plupart des molécules tétraédriques ne possèdent pas une si forte symétrie. Les molécules tétraédriques peuvent être chirales. Cette géométrie est proche de la géométrie moléculaire pyramidale trigonale (AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub>), où la place de l'un des substituants est tenue par un doublet non liant. Dans cette géométrie les angles de liaison sont inférieurs à 109,5°, par exemple 107° dans le cas de l'ammoniac. [7]

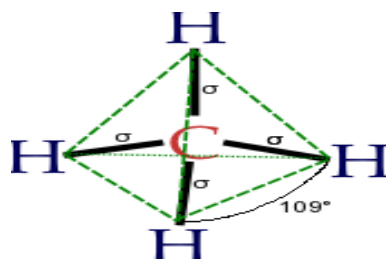


Figure VI.2 géométrie moléculaire tétraédrique

### VI.2.1. Orbitales des ligands

Une liaison est un atome, un ion ou une molécule qui donne ou partage deux de ses électrons via une liaison covalente coordonnée avec un atome ou un ion central. Le concept de liaisons a été discuté dans le contexte de la chimie de coordination. Les liaisons sont des types chimiques impliqués dans la formation de complexes avec des ions métalliques. Par conséquent, ils sont également connus comme des facteurs complexes. Les doubles liens peuvent être simples, doubles ou triples, etc. Selon la stabilité du ligand. Les dents sont le nombre de groupes de donateurs présents dans une obligation. Mono dentat signifie qu'une association n'a qu'un seul groupe de donateurs. Bidentate signifie qu'il a deux groupes donneurs pour une molécule de ligand, qui est exprimée par les liaisons orbitales du ligand [7]

### VI.2.2. Liaison $\sigma$ dans les complexes

Les orbitales d du métal, par interaction avec les orbitales  $\sigma$  des ligands vont se scinder en deux groupes : les orbitales  $t_{2g}$  non-liantes qui vont rester au même niveau énergétique ; et les orbitales  $e_g^*$  anti-liantes qui seront plus hautes en énergie. La différence d'énergie entre ces niveaux est appelée  $\Delta_0$ , et a la même signification que le paramètre  $10 D q$  dans la théorie du champ cristallin. Notons que ce diagramme est simplifié dans le sens où il ne prend en compte que les orbitales d du métal. Une version plus rigoureuse devrait en plus prendre en compte les orbitales s et p de la couche de valence du métal. Toutefois les conclusions sur la nature liante/non-liante/anti-liante des orbitales d ne changent pas lors de la prise en compte de ces orbitales. Un tel diagramme simplifié est suffisant dans le cadre de ce cours où l'on s'intéresse en priorité aux orbitales d.



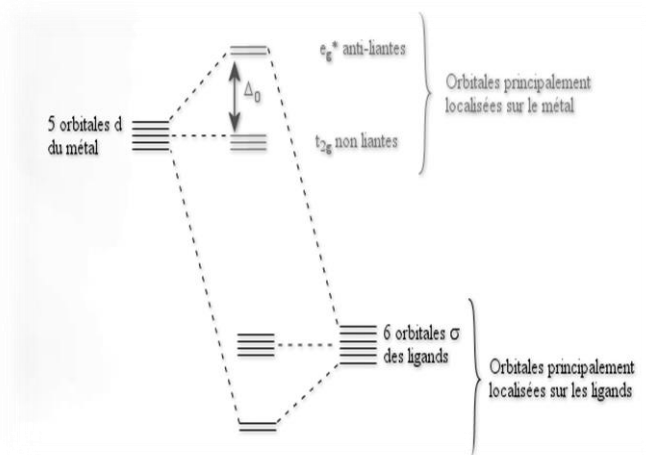


Figure .VI.2.2. Diagramme des orbitales moléculaires de  $ML_6$

On voit dans la figure ( 5) que l'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale anti liante est développée sur le métal. On parle de ligand  $\sigma$ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison  $\sigma$ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal [9]

### VI.2.3 .Ligands- $\sigma$ –donneurs - $\pi$ -donneurs

Si uniquement les orbitales  $\pi$ - doublement occupées entrent en compte, on parle alors de ligands  $\pi$ -donneurs. C'est le cas pour les halogénures chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement  $\pi$  et deux recouvrements  $\sigma$  avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux .

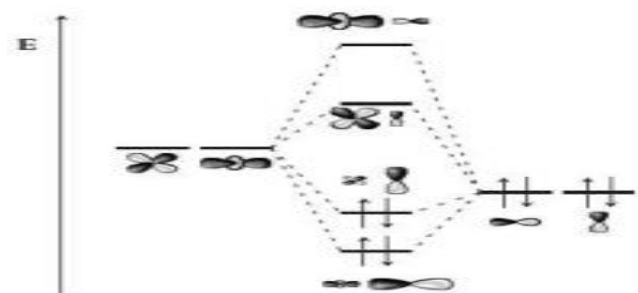
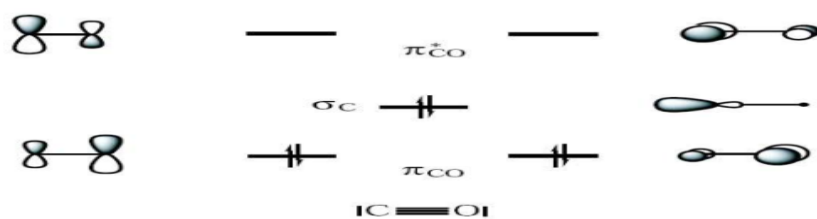


Figure VI.2.3 . Diagramme simplifié pour un ligand -  $\sigma$  -  $\pi$  -donneur.

### VI.2.4. Ligands - $\sigma$ - donneur - $\pi$ - accepteur

Si notre connaissance des ligands  $\pi$ -accepteurs reste encore très superficielle. En particulier, nous n'avons encore qu'une idée très grossière de la variété de ces interactions M-Z ainsi que de leur influence sur les propriétés des complexes métalliques. Dans ce projet, nous cherchons

à déterminer jusqu'à quel point on peut réduire l'acidité de Lewis tout en conservant le comportement de ligand  $\sigma$ -accepteur et nous étudions l'influence des ligands sigma-accepteurs sur les propriétés optiques des complexes peut-on les moduler en jouant sur la nature du ligand Z utilisé Par ailleurs, nous cherchons à étendre l'approche qui consiste à utiliser des points d'ancrage (typiquement des phosphines) pour supporter d'autres types d'interactions inusuelles métal ligand que M-Z Dans ce cadre, nous étudierons la coordination  $\sigma$ - de diboranes et de di silanes . Un seul complexe de ce type est connu jusqu'à présent alors que ce sont des intermédiaires clés dans les réactions de Décoration  $\pi$  distillation catalytiques. La caractérisation de tels complexes fournira des informations précieuses sur les interactions mises en jeu. De plus, l'addition oxydante de liaisons  $\sigma$ -SiSi donnera accès à des complexes originaux de haut degré d'oxydation [Au(III)]. Un objectif important de ce projet consiste également à développer des méthodes théoriques pour traduire les propriétés des complexes. Un exemple illustrant ce point est celui du monoxyde de carbone CO (encore appelé ligand carbonyle) dont les éléments les plus importants de la structure électronique sont donnés dans la figure suivante. La plus haute orbitale occupée est un orbital non liante  $\sigma^*$ , principalement développée sur l'atome de carbone et polarisée en direction opposée à l'atome d'oxygène. Cette orbitale, qui caractérise la paire libre portée par l'atome de carbone, est celle qui permet la formation d'une liaison  $\pi$  (ligand L). Plus bas en énergie se trouvent les orbitales liantes  $\pi$  associées aux liaisons  $\sigma$  Elles sont principalement développées sur l'oxygène, plus électronégatif que le carbone. Enfin, les plus basses orbitales vacantes sont les orbitales anti liantes  $\sigma^*$  avec un coefficient plus important sur le carbone Ces quatre orbitales peuvent développer des interactions de type  $\sigma$  avec les orbitales de symétrie adéquate sur le métal.[9]



**Figure VI.2.4.** Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basse vacantes).

**Liste des références**

- [1] -Licence de Chimie – Chimie Inorganique - B. Faure
- [2] -T. W. Graham Solomons, *chimie organique*, 2e éd., Bologne, Zanichelli, 2001, p 596, ISBN 88-08-09414-6.
- [3]-Revue française de sociologie © 1975 Sciences Po UniversityPress
- [4] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Ligand\\_\(biologie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ligand_(biologie))
- [5]- Yves JEAN. Les orbitales moléculaire dans les complexes .,2003,12,26.
- [6]-Chimie inorganique, Huheey, Keiter&Keiter, Éd De Boeck. 546.
- [7]Freys,Tonathan.Transfert de charge et d'énergie dans différen . systemesmolé .Thèse doctorat :univ Genève, 2010,N° .Sc.4272.
- [8]SebastienVILLAUME.Electronicspectroscopy and photochemistry of small transitionmetalcomplexes.Thèse de doctorat:Univ Louis Pasteur, 2005
- [9]S.J.A.vanGisbergen, J.A.Groeneveld, A.Rosa, J.G.Snijders, E.J.Baerends,*J.Phys.Chem.A*,

## Spectroscopie électronique

### VII. Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique s'étend des courtes longueurs d'onde (dont font partie les rayons gamma et les rayons X) aux grandes longueurs d'onde (micro-ondes et ondes radio). La télédétection utilise plusieurs régions du spectre électromagnétique. Les plus petites longueurs d'onde utilisées pour la télédétection se situent dans l'ultraviolet. Ce rayonnement se situe au-delà du violet de la partie du spectre visible. Certains matériaux de la surface terrestre, surtout des roches et minéraux, entrent en fluorescence ou émettent de la lumière visible quand ils sont illuminés par un rayonnement ultraviolet. La lumière que nos yeux (nos tout premiers "capteurs de télédétection") peuvent déceler se trouve dans ce qui s'appelle le "spectre visible". Il est important de constater que le spectre visible représente une bien petite partie de l'ensemble du spectre. Une grande partie du rayonnement électromagnétique qui nous entoure est invisible à l'œil nu, mais il peut cependant être capté par d'autres dispositifs de télédétection. Les longueurs d'onde visibles s'étendent de 0,4 à 0,7  $\mu\text{m}$ . En partant des ondes les plus énergétiques, on distingue successivement

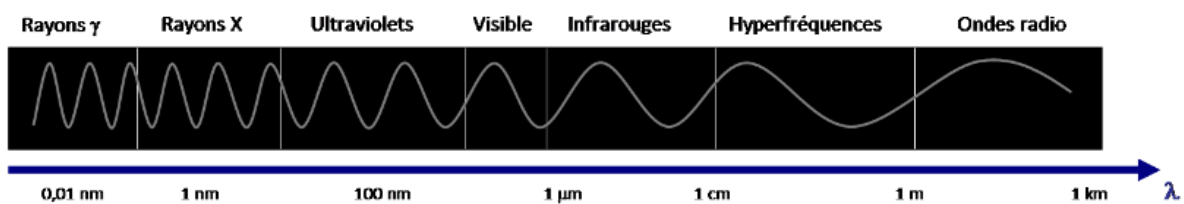


Figure.VII.LE SPMAGNÉTIQUEECTRE ÉLECTRO

**VII. 1.1. Les rayons gamma  $\gamma$  :** ils sont dus aux radiations émises par les éléments radioactifs. Très énergétiques, ils traversent facilement la matière et sont très dangereux pour les cellules vivantes. Leurs longueurs d'onde s'étendent d'un centième de milliardième (10-14 m) à un milliardième (10-12 m) de millimètre.

**VII. 1.2. Les rayons x :** rayonnements très énergétiques traversant plus ou moins facilement les corps matériels et un peu moins nocifs que les rayons gamma, ils sont utilisés notamment en médecine pour les radiographies, dans l'industrie (contrôle des bagages dans le transport aérien), et dans la recherche pour l'étude de la matière (rayonnement synchrotron). Les rayons X ont des longueurs d'onde comprises entre un milliardième (10-12 m) et un cent millième (10-8 m) de millimètre.

**VII. 1.3. Les ultraviolets :** rayonnements qui restent assez énergétiques, ils sont nocifs pour la peau. Heureusement pour nous, une grande part des ultraviolets est stoppée par l'ozone.

atmosphérique qui sert de bouclier protecteur des cellules. Leurs longueurs d'onde s'échelonnent d'un cent millièmètre (10<sup>-8</sup> m) à quatre dixièmes de millièmètre (4.10<sup>-7</sup> m) de millièmètre.

**VII. 1.4. Le domaine visible:** correspond à la partie très étroite du spectre électromagnétique perceptible par notre œil. C'est dans le domaine visible que le rayonnement solaire atteint son maximum (0,5 μ m) et c'est également dans cette portion du spectre que l'on peut distinguer l'ensemble des couleurs de l'arc en ciel, du bleu au rouge. Il s'étend de quatre dixièmes de millièmètre (4.10<sup>-7</sup> m) - lumière bleue - à huit dixièmes de millièmètre (8.10<sup>-7</sup> m) de millièmètre - lumière rouge.

**VII. 1.5.L'infrarouge:** rayonnement émis par tous les corps dont la température est supérieure au zéro absolu (-273°C).En télédétection, on utilise certaines bandes spectrales de l'infrarouge pour mesurer la température des surfaces terrestres et océaniques, ainsi que celle des nuages. La gamme des infrarouges couvre les longueurs d'onde allant de huit dixièmes de millièmètre (8.10<sup>-7</sup> m) à un millièmètre (10<sup>-3</sup> m) [1]

### **VII. 2.1.Types des transitions électroniques**

En général, les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand organique Insaturé peuvent être classées comme suit

- 1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions  $n \rightarrow p^*$  ou  $p \rightarrow p^*$ . Les bandes correspondantes aux transitions  $p \rightarrow p^*$  sont relativement Intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.
- 2 - Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands (M  $\rightarrow$  L) ou inversement (L  $\rightarrow$  M). Les bandes réalisées sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.
- 3 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (orbitales d). Elles sont appelées transitions d-d et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des Règles de sélection [2]

## **VIII. Règles de sélection des transitions électroniques d-d**

### **VIII. 1.1.Règle de sélection**

Une transition électronique suit également des règles de sélection

La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont Interdites. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des Transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type D'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme  $\Delta l = \pm 1$  et

Elle est connue sous le nom de règle de Laporte.

La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins

Différents sont interdits (interdiction de spin). Plus simplement,  $\Delta S = 0$ . Elle est

Appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité.

La troisième règle de sélection est la règle de non recouvrement (n vers  $\pi^*$  transition)[3]

### **VIII. 1.2.Règles de sélection et symétrie des vibrations**

Tous les modes de vibration d'une molécule ne sont pas observables en diffusion Raman. Il existe en effet des règles de sélection qui établissent les critères d'activité des raies Raman. L'analyse des vibrations des molécules, ainsi que la détermination de leur activité en Raman nécessite de faire intervenir les propriétés de symétrie de la molécule. L'application des résultats connus de la théorie des groupes apporte ainsi une solution élégante à la prévision du nombre de modes de vibration et de leur activité. On peut ainsi montrer qu'un mode de vibration Q sera actif en Raman si Q se transforme comme l'une au moins des composantes de la polarisabilité  $\alpha$ , données dans la table de caractère du groupe de symétrie de la molécule. Voici quelques règles permettant de prévoir l'activité Raman et IR u probable, car faible recouvrement des orbitales [4]

## **IX. Les transitions électroniques dans les complexes**

### **IX.1. Les états excités des composés de coordination**

Dans les complexes, les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont localisées sur les orbitales moléculaires du métal ou du ligand On représente généralement deux catégories d'état excité, l'état centré sur le ligand ou le métal et l'état de transition de charge

### **IX.2. Le mécanisme de transfert de l'état excité**

En tant que l'un des processus les plus élémentaires, le transport de protons excité (SSPT) joue un rôle majeur dans les systèmes chimiques et biologiques. Au cours des dernières décennies, les études expérimentales et théoriques des systèmes PTSD ont suscité un grand intérêt en raison de leur énorme potentiel dans les sondes fluorescentes, l'imagerie biologique, les matériaux émettant de la lumière blanche et les matériaux photoélectriques organiques. Échelle de temps égale ou inférieure à 100 f s. Par conséquent, les spectres d'absorption, de fluorescence et de vibration à l'état d'équilibre et à une résolution temporelle femto seconde ont été utilisés pour explorer le mécanisme du SSPT. Cependant, sur la base d'études expérimentales antérieures, des informations directes, telles que la géométrie de l'état de transition, la barrière d'énergie et la région d'énergie potentielle (PES), sont difficiles à obtenir

pour une réaction PTSD Ces données sont importantes pour démêler le mécanisme détaillé de la réaction du SSPT et peuvent être obtenues à partir de calculs d'état excité avancés depuis le début

La mise à niveau de l'électron d'une orbite complète à une orbite vide semble être encore plus L'énergie plus élevée signifie que l'état excité de la molécule est un facteur plus fort en même temps Agent oxydant et réducteur à l'état fondamental dans le cas du transport d'électrons, l'électron promoteur est sur une orbite à haute énergie Il peut transférer cette énergie à un capteur d'électrons faible, agissant comme un facteur réduit Au lieu de cela, le trou a été formé à une énergie plus faible par amplification d'électrons L'électron acceptera du charognard dense aux électrons, l'état excité du chromophore Il agit comme un agent oxydant. Le type de courant de transfert d'électrons dépend de la nature Espèces qui interagit avec l'état excité de l'échantillon de couleur. En revanche, le transfert d'énergie n'implique pas un transfert d'électrons aussi net a au lieu de cela, l'énergie de l'état excité du chromophore est transférée au charognard, qui est lui-même

Il entre électroniquement dans l'état excité cela se produit généralement si la chasse a un L'état excité est plus faible en énergie et ne peut pas être oxydé ou dégradé [5]

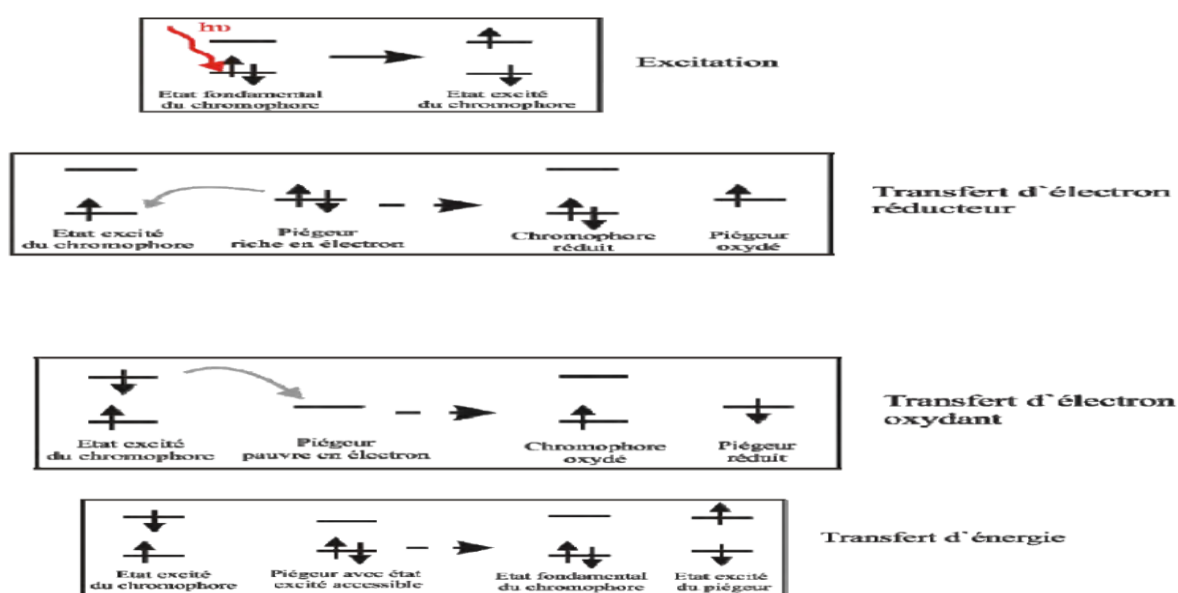


Figure IX.2: Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.

## X. Les états excités de transfert de charge

### X.1.1. a la charge est transférée entre le métal et le ligand

La Les ligands possèdent des orbitales moléculaires  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  et non liantes (n). Si les orbitales moléculaires du ligand sont pleines, un transfert de charge peut se produire des orbitales moléculaires du ligand vers les orbitales d métalliques vides ou partiellement

remplies. Les absorptions qui résultent de ce processus sont appelées bandes de transfert de charge ligand-métal (LMCT) Figure ( ) Les transitions LMCT entraînent des bandes intenses. Des transitions d-d interdites peuvent également avoir lieu, donnant lieu à de faibles absorptions. Le transfert de charge ligand à métal entraîne la réduction du métal charge est transférée entre le métal et le ligand [6]

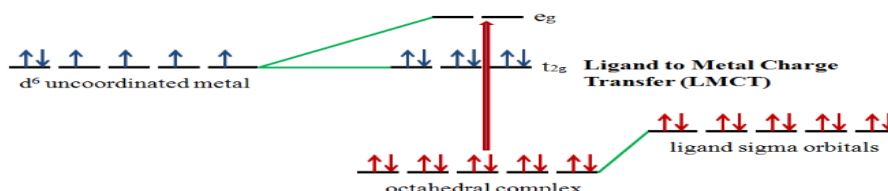


Figure X.1.1.Ligand to Métal Charge Transfer (LMCT) involving an octaèdre d6d6 complexa.

**X.1.2. La charge est transférée entre les ligands**

Dans les composés de coordination, il peut y avoir une transition entre les liens de ce Transfert de transport de fret composé, ligand à ligand (LLCT). Alors tu as besoin En utilisant deux liaisons différentes, dont l'une est riche en électrons, qui peut agir comme un donneur Les électrons et l'autre liaison, dont la densité électronique est faible, jouent le rôle d'accepteur[7]

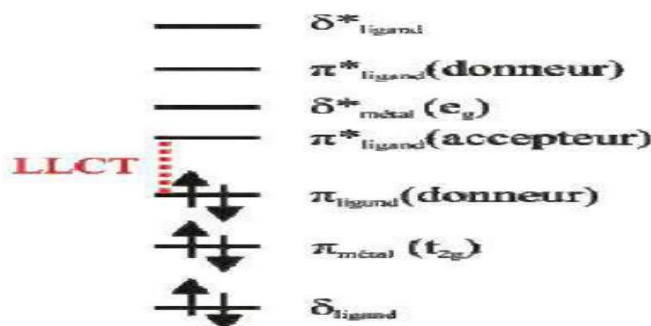


Figure X.1.2.Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.



### X.1.3. Intensité des bandes d'absorption

#### X.2.1. Force d'oscillateur

Plusieurs problèmes liés à l'étude des plasmas de laboratoire, d'astrophysique et de fusion thermonucléaire contrôlée nécessitent la connaissance au préalable de la structure atomique comme les énergies, longueurs d'onde des différents niveaux, les sections efficaces et les coefficients de taux des processus élémentaires dans les plasmas. Cependant, le calcul direct des ces données devient difficile pour les atomes à plusieurs électrons et aussi pour les grands nombres quantiques. Dans ce cas on fait recours aux programmes et codes de calcul. Malgré le nombre important des codes existant pour le traitement des données atomiques, ils sont tous en compétition pour donner des résultats proches de l'expérimental. Plusieurs méthodes ont été développées pour le calcul théorique des probabilités de transition et des forces d'oscillateur. Ces méthodes sont partiellement ou complètement empiriques. Lorsque les données expérimentales des niveaux d'énergie sont absentes, seules les méthodes théoriques « ab initio » seront utilisées. Notre objectif est d'élaborer une formulation simple et analytique pour générer une base de physique atomique pour les hydrogénites. Notre programme de calcul de structure atomique peut intégrer facilement un autre code avec le format sollicité. Les données obtenues seront utilisées, entre autre, pour le diagnostic des plasmas, l'étude et la modélisation des profils de raies. la force d'une raie spectrale est définie comme [8]

$$S = \left| \langle \gamma J \| \mathbf{P}^{(1)} \| \gamma' J' \rangle \right|^2 \quad (1)$$

Les éléments de matrices sont donnés en fonction du symbole 3j par

$$\langle \gamma J M | \mathbf{P}_q^{(1)} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J \| \mathbf{P}^{(1)} \| \gamma' J' \rangle \quad (2)$$

$$\mathbf{P}_q^{(1)} \equiv \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i^{(1)}(i) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i C_q^{(1)}(i) \quad (3)$$

Est la qcomposante du moment dipolaire d'un atome mesurée en unité de  $e a_0$  ( $a_0$  est le Rayon de Bohr).

La force d'oscillateur pour une absorption est définie par la relation

$$f_{ij} = \frac{8\pi^2 m c a_0^2 \sigma}{3h(2J+1)} S = \frac{E_j - E_i}{3(2J+1)} S \quad (4)$$

### X.2.2. Bande d'absorption

Une bande d'absorption est un intervalle de longueurs d'onde ou, de façon équivalente, de fréquences ou d'énergies. Selon la mécanique quantique, les atomes et les molécules peuvent seulement absorber certaines quantités d'énergie, ou exister dans des états spécifiques. Lorsque de tels quanta de radiation électromagnétique sont émis ou absorbés par un atome ou une molécule, l'énergie de la radiation change l'état de l'atome ou molécule d'un état initial à un état final. L'intervalle de longueurs d'onde, dans le spectre électromagnétique, qui constitue la bande d'absorption est caractéristique d'une transition particulière d'un état initial à un état final donnés dans une substance donnée [9]

### Liste des références

- [1] Sebastien VILLAUME. Electronicspectroscopy and photochemistry of small transitionmetalcomplexes. Thèse de doctorat: Univ Louis Pasteur, 2005, volume 8, N°9.
- [2] E. Huheey, Ellena. Chimie inorganique , 879-88
- [5] Yves JEAN. Les orbitales moléculaire dans les complexes ., 2003, 12, 26.
- [6]-Chimie.inorganique, Huheey, Keiter-&-Keiter, Éd De Boeck. 546.
- [7] D.F. Shriver, Mr. Rester- WILLIAM. 3eme-edition. 2001.
- [8 ] Radiochimie analytique et méthodes séparatives / Elément 3 : Spectroscopie électronique
- [9 ] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).

# Chapitre II

## Concepts et méthodes de calcul

## I. Introduction

Les propriétés physiques et chimiques des atomes et des molécules tirent leurs origines Des interactions de nature coulombienne entre électrons et noyaux. Dans les calculs de la Structure électronique ou encore dans la description de la nature des liaisons chimiques entre Les atomes d'une molécule, il est essentiel de tenir compte correctement de ces interactions. C'est le cas de l'équation proposée par Schrödinger en 1926. Elle est à la base de la chimie Quantique Cette équation est cependant trop compliquée à résoudre pour des systèmes comportant plus De deux électrons, d'où l'utilisation de méthodes approchées. Dans le domaine de chimie-physique quantique, deux grandes familles se dégagent.

Les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio. Les méthodes semi-empiriques : de Résolution plus rapide que les méthodes ab initio, elles permettent de modéliser les "gros" Systèmes moléculaires grâce à deux approximations. La première consiste à ne prendre en Compte que la couche de valence. La seconde consiste à négliger la plupart des intégrales de Répulsion électronique à plusieurs centres. Elles utilisent des paramètres ajustés aux résultats Expérimentaux ou obtenus par des calculs ab initio. Elles ont tendance à conduire à D'importantes erreurs dans le calcul des énergies totales des molécules. Toutefois, on peut Supposer que ces erreurs sont du même ordre de grandeur lors de la comparaison de Molécules de structures voisines. Au cours de ces dernières années, l'importante évolution dans le domaine Informatique et les progrès réalisés dans les méthodes de calcul de chimie quantique Permettent de donner une bonne prédiction et une bonne description des propriétés Électroniques d'une entité donnée. Ces circonstances favorisent une utilisation plus courante de ces outils dans différents domaines de la chimie pour la comparaison de résultats Expérimentaux et calculés ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes Réactionnels. Le choix de la méthode quantique plus ou moins élaborée utilisée dépend Souvent de la nature et de la taille du système. On recherche souvent le meilleur compromis Entre qualité des résultats et un temps de calcul raisonnable. Les méthodes que nous avons Utilisé sont la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode TD- DFT [1].

## II. Généralités sur les méthodes de chimie quantique

### II.1.1. Equation de Schrödinger

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système, qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit.  $\hat{H} \Psi = E \Psi$

- $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système
- $\Psi$  est la fonction d'onde du système.
- $E$  est l'énergie totale du système.

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes mono-électroniques. La description des systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations

L'hamiltonien exact d'un système comportant  $N$  noyaux et  $n_e$  électrons, où les noyaux sont désignés par  $A$  et  $B$  et les électrons par  $k$  et  $l$  ;(en unités atomiques), s'écrit [2]

### II.1.2. L'approximation Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons étant plus légers que les noyaux (la masse d'un proton est égale à 1836 fois celle de l'électron), ils se déplacent plus rapidement et par conséquent réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux.

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénites. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation (méthode des variations et méthode des perturbations) pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée [3]

### II.1.3. Approximation du champ moyen de Hartree

L'approximation du champ moyen, proposée par Hartree, consiste à remplacer l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de celui-ci avec un champ

Moyen créé par la totalité des autres électrons, ce qui permet de remplacer le potentiel bi-électronique  $\sum_j e^2/r_{ij}$  qui exprime la répulsion entre l'électron  $i$  et les autres électrons  $j \neq i$  par un potentiel mono-électronique moyen de l'électron  $i$  de la forme  $U(i)$ . Par conséquent et en se basant sur le théorème des électrons indépendants, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde mono-électronique :

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni principe d'exclusion de Pauli [4]

### II.1.4.Approximation Hartree-Fock

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur l'Hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit : [4.1]

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2) \dots \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) \phi_N(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les équations mono-électroniques de Fock s'écrivent

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

En simplifiant l'équation :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$\hat{V}_i(\vec{r})$ : est le potentiel de Hartree

$V_X$  : Dans l'équation est appelé le potentiel d'échange de Fock

Physiquement, le potentiel  $V_X$  découle précisément du principe d'exclusion de Pauli, et empêche deux électrons d'occuper le même état quantique. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock). L'évaluation du potentiel  $V_X$  implique une intégration sur la variable supplémentaire  $r'$  Ce qui complique énormément la solution pratique des équations de Hartree – Fock [10]. Le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs[6]

### III. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

#### III.1. Fondements fonctionnelle de la densité de la théorie

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais Densité Fonctionnel Théorie) , Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie

La DFT a été introduite à l'origine par Thomas et Fermi en 1927 quand ils proposèrent de décrire les propriétés électroniques d'un système en terme de fonctionnelles de la densité. En considérant un gaz homogène à électrons libres non interagissant, ils ont pu donner l'expression analytique de l'énergie dans laquelle l'interaction électronique est limitée seulement à la répulsion coulombienne classique. En 1930 Dirac , compléta cette

Théorie, en introduisant une fonctionnelle d'échange, mais ces deux modèles étaient insuffisants pour traiter la liaison chimique. Ils furent complété par les travaux de Wigner (1932) et de Von Weizsäcker (1935) qui eurent l'idée de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule et de rajouter un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système. Il est en effet, très important de calculer le plus précisément possible l'énergie cinétique et toute approximation conduit à des erreurs sur l'énergie totale du système. [1.7]

#### III.2. Théorie de Hünenberg et Kuhn

La densité de charge utilisée comme fonction principale dans le formalisme du DFT permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation électronique de Schrödinger est basée sur les théorèmes de Hohe berg et Khon Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux pour formuler les équations de DFT

##### III.2.1.a. 1<sup>ère</sup> Théorème

Hünenberg et Kuhn ont montré que l'énergie totale d'un système d'électron à l'état fondamental en présence d'un potentiel extérieurégal à une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho(r)$  elle définit par l'expression

$$E=E[\rho(r)]$$

##### III.2.2.b. 2<sup>ème</sup> Théorème

Le second théorème applique le principe vibrationnel à la DFT. Ainsi, l'énergie fonctionnelle d'une densité électronique approchée est supérieure ou égale à l'énergie exacte du système dans son état fondamental .

$$E[\rho(r)] \geq E[\rho_0(r)] = E_0 \quad (19) \quad [8]$$

#### IV.Méthode de Kohn et Sham

W .Kohn et L.J.Sham (KS) ont apporté des applications pratiques de la théorie de la densité. En 1965, ils ont proposé un ensemble d'équations mono électroniques à partir desquelles, il est possible d'obtenir la densité électronique et ensuite l'énergie totale Les orbitales de Kohn-Sham diffèrent des orbitales Hartree-fock.

Ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais elles possèdent la même densité que le système réel .l'énergie totale d'un système à n électrons peut être écrite sans approximation en exprimant les densités en fonction des orbitales moléculaires de Kohn-Sham.

Le système de référence est choisi de telle façon à avoir .

$$\rho_s(\mathbf{r})=\rho_0$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s=\sum_{i=1}^n[-\frac{1}{2}\nabla_i^2+v_s(\mathbf{r}_i)]=\sum_{i=1}^n h_i^{KS}$$

$$h_i^{KS}=-\frac{1}{2}\nabla_i^2+V_s(\mathbf{r}_i)$$

$$h_i^{KS}\theta_i^{KS}=\epsilon_i^{KS}\theta_i^{KS} \quad (23)$$

conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i,peuvent s'écrire comme suit :

$\theta_i^{KS}$  : Orbitale de kohn et Sham de l'électron i.[1.2.3.7]

#### V.Processus SCF de résolution des équations de Kohn et Sham

Etape 1 : La densité initiale est prise usuellement comme la superposition de densités électronique des atomes individuels pour une géométrie bien choisie. Cette densité initiale permet d'obtenir le terme d'échange-corrélation et résoudre les équations de Kohn et Sham.

On note que les orbitales moléculaires de Kohn et Sham  $\theta_i^{KS}$  sont généralement exprimées à l'aide d'orbitales atomiques  $\chi_r$ :

En procédant par la méthode de variation, on obtient un système séculaire qui ressemble à celui de Roothaan.

$$\sum_{s=1}^b C_{si}(h_{rs}^{KS}-\epsilon_i^{KS}S_{rs})=0.$$



Etape 2 : Les orbitales KS obtenues dans l'étape 1 sont utilisées pour calculer la nouvelle densité  $\rho$  donnée par la formule suivant :

$$\rho_0 = \rho_S = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}| \quad (33)$$

Les itérations (étapes 1 et 2) seront répétées jusqu'à atteindre la convergence, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention d'un champ auto-cohérent (Self-Consistent Field).

En conclusion, on peut dire que le succès des méthodes de la DFT se justifie par le fait que ces méthodes permettent souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision comparable à celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock comme CI ou MP2. D'autre part, les méthodes DFT combinées avec des méthodes de niveaux inférieurs commencent à être utilisées pour des systèmes de grandes tailles et pour les molécules biologiques. C'est le cas de la méthode ONIOM. Par exemple, dans un calcul de type ONIOM (B3LYP/6-31G(d,p):AM1:AMBER), trois méthodes AMBER, AM1 et B3LYP sont combinées lors du traitement de la molécule. [

## VI. Approximations utilisées en DFT

### VI.1. Approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation locale de la densité (LDA), où le fonctionnel dépend seulement de la densité locale fut proposée par Kohn et Sham, l'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel. La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation suivante

$$E_{XC}[p] = \int p(r) \varepsilon_{XC}[p(r)] d^3r$$

Où  $\varepsilon_{XC}$  représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDA}[p_{\uparrow}, p_{\downarrow}] = \int p(r) \varepsilon_{XC}[p_{\uparrow}(r), p_{\downarrow}(r)] d^3r$$

La LDA suppose que cette fonctionnelle est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_C(p) + \varepsilon_X(p)$$

$\varepsilon_X$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_C$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle xc e peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner , Ceperly et Alder , Perdew et Zungeru , Hesdin et Lundqvist , et Perdew et Wang .

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de Spin (LSDA Local Spin Densité Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.[3]

### VI.2. Fonctionnelle de méta-GGA

Cette méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Alors que la méthode LDA est locale de par la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène, on incorpore ici des éléments non-locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point.

L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralise GGA (Generalized gradient approximation) (l'anglais Généralise Gradient Approximation) [32], s'écrit alors:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} \quad (28)$$

Où:  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

$E_{XC}^{GGA}$  : est divisé en deux contributions échange et corrélation. [3]

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

### VII. Bases d'orbitales atomiques

Les méthodes ab initio permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètre de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies comme des combinaisons linéaires de fonctions mono électroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant :

Le premier type de bases sont les orbitales de type Slater STO qui sont les meilleures OA

analytiques définies par:[3]

$$\Psi_{nlm} = N_n r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \Phi)$$

$N$  étant le facteur de normalisation,  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques,  $n$  est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale,  $Y_{l,m}$  sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO. En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-n G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par  $n$  gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.[1.3]

### VII.1. Les succès et limites de la DFT

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents . W. Kohn a obtenu le Prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension véritable. La DFT permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) Pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...). Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses . Etant une méthode mono-déterminante, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multi-configurationnels des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ; comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée. Néanmoins, les travaux se poursuivent pour corriger ces défauts. Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT de l'anglais Time Dépendant Densité Fonctionnel Théorie) qui permet de décrire les états excités.[7.10]

## VII.2. pseudo potentiels

Les premiers pseudo potentiels (PP) ont été construits d'une part pour remplacer le fort potentiel de Coulomb au voisinage de l'origine par un potentiel local plus faible et d'autre part geler la contribution des électrons du cœur dans les calculs de structure électronique dans un solide. Les PP de norme conservée, généralement les plus utilisés, obéissent à un critère de transférabilité assurant que ces PP reproduisent les propriétés de diffusion à un corps atomique complet par construction (configuration de valence de référence) et ceci sur toute une gamme d'énergie. Il est possible d'étendre cette rangée d'énergie pour réduire les erreurs liées aux propriétés à un corps. Dans l'approximation de densité locale (LDA), la version relativiste de l'approche PP a été réalisée par transformation des équations couplées relativistes pour les électrons de valence en une équation de Schrödinger non relativiste. Cette approche reste moins satisfaisante dans la région du cœur atomique pour les éléments 3d. De plus, la procédure suggérée par V. YuMilman et al. a permis de mettre en évidence le fait que la grandeur du PP pour plusieurs éléments de transition ne peut pas être négligée devant  $\alpha^{-2}$ ;  $\alpha$  est la constante de structure fine. Par ailleurs, il a été remarqué que les systèmes ayant des états de valence du type 1s, 2p, 3d et 4f ne peuvent être représentés que par des PP durs. L'importance du PP dans la région du cœur remarquée pour ces états, nous amène à remettre en valeur la suggestion développée par L. Kleinman, spécialement pour la règle de transférabilité des PP durs. Le présent travail établit une contribution relativiste d'ordre quelconque, par rapport à l'énergie, aux techniques de diffusion développées par E.L Shirley et al. Cette amélioration est utile aussi bien pour les atomes lourds que légers ayant spécialement des pseudo-fonctions d'ondes fortement localisées [12.13]

## VIII. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

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

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

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

Comme pour les équations indépendantes du temps le potentiel  $V_{eff}$  comprend le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et le

potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps

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

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique lorsqu'on varie le potentiel externe, la variation de la densité ainsi obtenue est la réponse du système. Dans cette théorie (TDDFT) on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle ci dépend alors de la fonction qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :[11]

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

### Liste des références

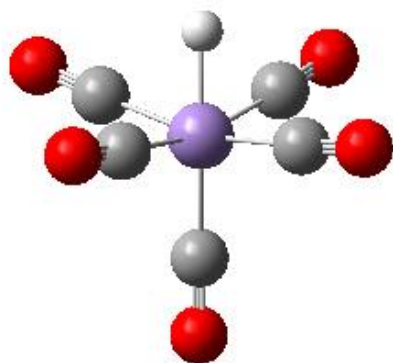
- [1] DF. Shriver, Mr Rester WILLIAM. 3eme edition. 2001.
- [2] V. Banica, The nonlinear Schrödinger equation on hyperbolic space, *Comm. Partial Differential Equations* 32 (10–12) (2007) 1643–1677.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 389 (1927) 457
- [4] R. Aumann, Markets with a continuum of trackers, *Econometrica* 32 (1964)
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. J. Joannopoulos, (1992) *Rev. Mod. Phys.* 64.1045.
- [6] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [7] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [9] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [11] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, Press.
- [12] Payne M.C. et al., Iterative minimisation techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (4) (1992)
- [13] Hamann D.R. et al., Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*

# **Chapitre III**

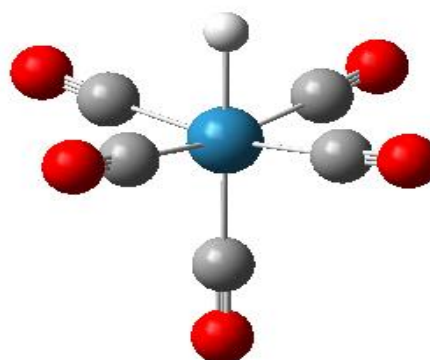
## **Résultats et discussion**

### I. Etude géométrique des complexes $\text{HMn}(\text{CO})_5$ et $\text{HRe}(\text{CO})_5$

Selon les résultats expérimentaux, les deux complexes  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  (pentacarbonylhydridomanganèse) et  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  (pentacarbonylhydridorhenium) sont caractérisés tous les deux par une symétrie  $C_{4v}$  (Figure I.a. et Figure I.b. ). Sur a base de ces géométries, nous avons effectué des calculs d'optimisation de la géométrie au niveau DFT, nous avons effectué un calcul d'optimisation en utilisant le programme Gaussien 09 au niveau DFT / B3PW91, en utilisant la base 6-31G sur tous les atomes et LanL2DZ sur les métaux. Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales (Tableau.I.1). Les calculs montrent que les deux complexes possèdent une géométrie similaire à la structure expérimentale (octaèdre). La longueur de liaison Mn-H (1.570) calculée par les fonctionnelle B3PW91 est proche de celle calculée avec MPW1PW91 (1.568). On note également que les deux fonctionnelles donnent la même valeur de l'angle Ceq-Mn-Ceq(89.1) et elle est très proche à l'expérience. D'une manière générale, on constate que les valeurs x-ray sont très proche des calculs B3PW91 et MPW1WP91. Pour le complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_5$ , on note que la longueur de la liaison M-H est proche entre le calcul des deux fonctionnelles B3PW91(1.735) et MPW1PW91(1.734), ainsi que l'approximation du lien calculé par rapport aux angles  $\angle \text{HM Ceq}$  et  $\angle \text{Ceq M Ceq}$ (89.458) en ce qui concerne les deux fonctions MPW1PW91 et B3PW91. (Tableau.I.2). Le changement du Mn par dRe augmente les longueurs de liaison M-H et M-C car le Re appartient à la troisième ligne du bloc d tandis que Mn appartient à la première ligne.



**Figure I.a.** Géométrie  $\text{HMn}(\text{CO})_5$



**Figure I.b.** Géométrie  $\text{HRe}(\text{CO})_5$



**Tableau.I.1:** Longueurs de liaison et angles de  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 

$\text{HMn}(\text{CO})_5$	B3PW91	MPW1PW91	EXP
Mn-H	1.570	1.568	1.567
Mn-C <sub>eq</sub>	1.820	1.82	1.854
Mn-C <sub>ax</sub>	1.810	1.808	1.856
C <sub>eq</sub> -O	1.170	1.1670	1.142
H-Mn-C <sub>eq</sub>	82.9	82.9	85.5
C <sub>eq</sub> -Mn-C <sub>eq</sub>	89.1	89.1	90.00

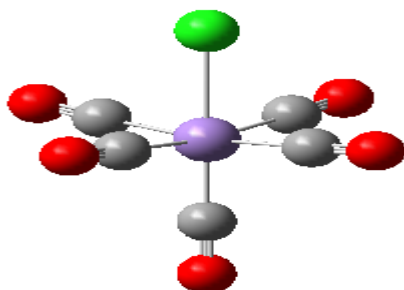
**Tableau.I.2:** Longueurs de liaisons et angles de  $\text{HRe}(\text{CO})_5$ 

$\text{HRe}(\text{CO})_5$	B3PW91	MPW1PW91	EXP
M-H	1.735	1.734	1.799
M-C <sub>eq</sub>	1.980	1.978	2.000
M-C <sub>ax</sub>	1.975	1.972	2.000
C <sub>eq</sub> -O	1.171	1.168	1.141
H-M-C <sub>eq</sub>	84.422	84.394	83.7
C <sub>eq</sub> -M <sub>eq</sub>	89.458	89.458	90.0

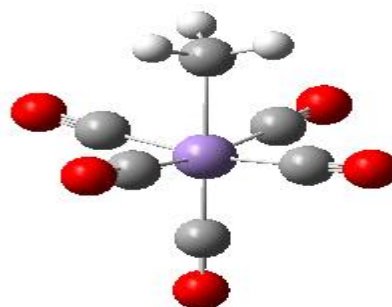
## II. Etude géométrique des complexes $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ et $\text{ClMn}(\text{CO})_5$

D'après les résultats expérimentaux, la géométrie du complexe méthyle penta carbonyle manganèse  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  se caractérise par une symétrie  $C_{4v}$  (Figure II.b.). En se basant sur cette géométrie nous avons réalisé des calculs d'optimisation de géométrie au niveau DFT. Dans un premier temps nous avons effectué un calcul d'optimisation avec le logiciel Gaussian 09 au niveau DFT/B3PW91, en utilisant la base 6-31G. Le complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  adopte une symétrie  $C_{4v}$  (Figure II.a.), partant de cette symétrie on a effectué des calculs d'optimisation de géométrie au niveau DFT/B3PW91. Les structures géométriques calculées de  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  ont une symétrie  $C_{4v}$  similaire à la structure expérimentale (Tableau.II.1). La longueur de liaison Mn-C<sub>eq</sub> (1.829) calculée par les fonctions B3PW91 et MPW1PW91 est plus petite que la liaison Mn-C<sub>met</sub> (2.173). On note aussi que l'angle  $\angle \text{C}_{eq}\text{MnC}_{eq}$  (89.641) est plus petit que l'angle  $\text{C}_{eq}\text{-Mn-C}_{ax}$  (94.583). La longueur de liaison C<sub>eq</sub>-O calculé avec B3PW91 et MPW1PW91 sont très proches. Pour le complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ , on note que la longueur de la liaison **Mn-C<sub>ax</sub>** (1.793) est proche entre le calcul des deux fonctionnelle et la liaison **Mn-**

$C_{eq}(1.854)$  ainsi que l'approximation du lien calculé par rapport aux angles  $\angle Cl MnC_{eq}$  et  $\angle C_{eq}MnC_{eq}(85.461)$  et en ce qui concerne les deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3PW91.(Tableau.II.2).



**FigureII.a.** Géométrie Cl Mn(CO)<sub>5</sub>



**FigureII.b.** Géométrie CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub>

**TableauII.1:** Longueurs de liaison et angles de CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub>

CH <sub>3</sub> Mn(CO) <sub>5</sub>	B3PW91	MPW1PW91	Exp
Mn-C <sub>eq</sub>	1.829	1.827	1.860
Mn-C <sub>met</sub>	2.173	2.164	2.185
Mn-C <sub>ax</sub>	1.803	1.801	1.820
C <sub>eq</sub> -O	1.147	1.144	1.141
C <sub>ax</sub> -O	1.151	1.147	1.141
C <sub>ax</sub> -Mn-C <sub>eq</sub>	95.728	96.024	94.70
C <sub>eq</sub> -Mn-C <sub>eq</sub>	89.377	89.769	90.00
C <sub>met</sub> -Mn-C <sub>eq</sub>	85.330	85.157	85.50

**TableauII.2:** Longueurs de liaison et des angles de Cl Mn(CO)<sub>5</sub>

ClMn(CO) <sub>5</sub>	B3PW91	MPW1PW91
Mn- Cl	2.380	2.371
Mn-C <sub>ax</sub>	1.793	1.794
Mn-C <sub>eq</sub>	1.854	1.854
C <sub>eq</sub> -O	1.142	1.138
C <sub>ax</sub> -O	1.149	1.146
C <sub>eq</sub> -Mn-C <sub>ax</sub>	94.583	94.616
Cl Mn C <sub>eq</sub>	85.461	85.383
C <sub>eq</sub> -Mn-C <sub>eq</sub>	89.641	89.628

### III. Etudes géométrique et orbitale Cr(CO)<sub>6</sub>

Les résultats expérimentaux annoncent que la géométrie du complexe Cr(CO)<sub>6</sub> adopte une symétrie Oh (Figure.III. ). Avec cette géométrie nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie avec le logiciel Gaussian 09 au niveau DFT/B3PW91, en utilisant la base 6-31G. Les structures géométriques calculées de Cr(CO)<sub>6</sub> ont une symétrie C<sub>1</sub> similaire à la structure expérimentale (Tableau. III). La longueur de liaison M-C calculée par les fonctionnelles B3PW91 et MPW1PW91 est proche de la longueur de liaison entre C-O. On note que l'angle ∠C-M-C est parfaitement linéaire 180 avec les deux fonctionnelles.

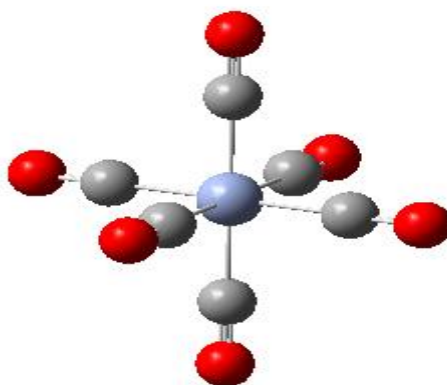


Figure.III. Géométrie de Cr(CO)<sub>6</sub>

Tableau. III: Longueurs de liaisons et angles de Cr(CO)<sub>6</sub>

Cr(CO) <sub>6</sub>	B3PW91	MPW1PW91	Exp
M-C	1.878	1.875	1.9108
C-O	1.172	1.168	1.142
C-M-C	180	180	179.5

### IV. Etude orbitale du complexes

#### IV.1. Etude orbitale du complexe Cl Mn(CO)<sub>5</sub>

les énergies les symétrie et les compositions des orbitales frontières du complexe ClMn(CO)<sub>5</sub> calculé avec la fonctionnelle B3PW91 sont représentés dans le **Tableau .IV.1.a**

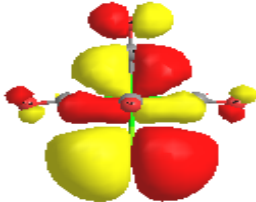
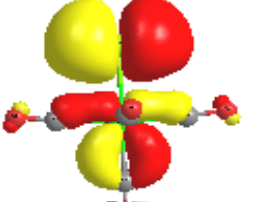
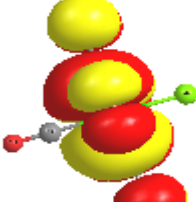

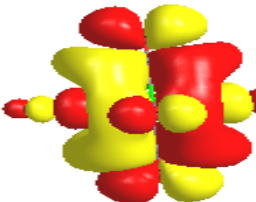
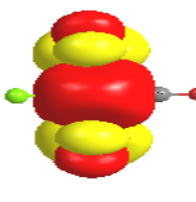
Les orbitales HOMO, H-1, H-3 et H-4 de symétrie (e) sont localisées sur les orbitales P<sub>Cl</sub> et d<sub>Mn</sub>. L'orbitale H-2 de symétrie B<sub>1</sub> est localisée sur les quatre ligands CO<sub>eq</sub> et sur l'orbitale d<sub>Mn</sub>. Les orbitales LUMO (a<sub>1</sub>) et L+3 (b<sub>1</sub>) sont délocalisées principalement sur les quatre ligands (CO)<sub>eq</sub> est sur le métal. Les deux orbitales virtuelles L+1 et L+2 de symétrie et sont

délocalisées sur majoritairement sur les carbonyles.

**Tableau .IV.1.a:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

Orbitale	E / eV	Symétrie	Composition
H+5	-8.927	a1	0.72 (Cl) + 0.15 (dMn)
H+4	-8.650	e	0.52 (dMn) + 0.25 (Cl)
H+3	-8.650	e	0.52 (dMn) + 0.25 (Cl)
H+2	-8.494	b1	0.71 (dMn) + 0.07 (COeq4) + 0.07 (COeq1) + 0.07 (COeq2) + 0.07 (COeq3)
H-1	-7.251	e	0.70 (PCl) + 0.24 (dMn)
HOMO	-7.251	e	0.70 (PCl) + 0.24 (dMn)
$\Delta E$	4.831		
LUMO	-2.420	a1	0.25 (dMn) + 0.16 (Cl) + 0.15 (COeq4) + 0.15 (COeq3) + 0.15 (COeq2) + 0.15 (COeq1)
L-1	-1.641	e	0.43 (COeq3) + 0.43 (COeq1)
L-2	-1.641	e	0.43 (COeq4) + 0.43 (COeq2)
L-3	-1.442	b1	0.28 (dMn) + 0.18 (COeq2) + 0.18 (COeq4) + 0.18 (COeq1) + 0.18 (COeq3)
L-4	-1.441	b2	0.25 (COeq3) + 0.25 (COeq4) + 0.25 (COeq2) + 0.25 (COeq1)
L-5	-1.103	e	0.50 (COax) + 0.22 (dMn) + 0.12 (COeq3) + 0.12 (COeq1)

**Tableau. IV.1:** Les iso-surfaces des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

		
HOMO, E=-7.251, Sym=e	HOMO, E=-7.251, sym=e	HOMO, E=-8.494, sym=b1
		
LUMO, E= -2.420, sym=e	LUMO, E= -1.641, sym=e	LUMO, E= -1.641, sym=b1

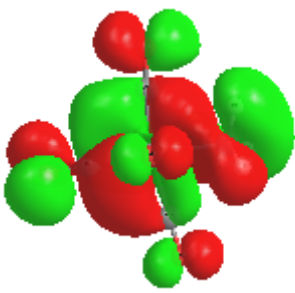
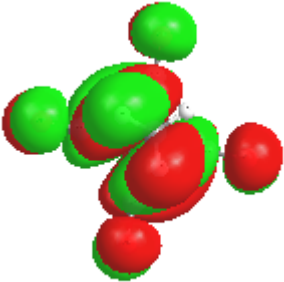
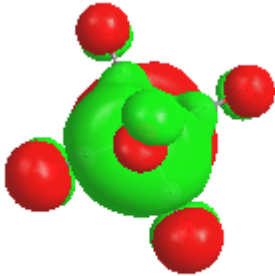
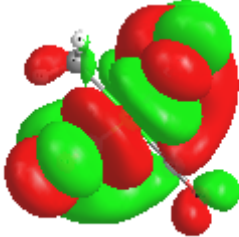


## IV.2. Etude orbitale du complexe CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub>

Les énergies, les symétries et les compositions des orbitales frontières du complexe CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub> calculé avec la fonctionnelle B3PW91 sont représentés le tableau (Tableau. IV.2.a) Les orbitales HOMO et H-1, H-3 et H-4 sont localisées sur l'orbitale Mn et COeq. L'orbitale H-2 de symétrie A est délocalisée sur les quatre ligands Cmet et sur l'orbitale dMn. L'orbitale LUMO (a<sub>1</sub>) et L+3 (b<sub>1</sub>) sont délocalisées principalement sur les quatre ligands (CO)eq et sur le métal. Les deux orbitales virtuelles L+1 et L+2 de symétrie A sont délocalisées majoritairement sur les carbonyles.

**Tableau. IV.2.a:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO du complexe CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub>

Orbitale	E / Ev	Symétrie	Composition
H-5	-10.452	A	0.42 (Cmeth) + 0.34 (Other) + 0.06 (COeq2) + 0.06 (COeq4) + 0.05 (COeq3) + 0.05 (COeq1)
H-4	-10.441	A	0.42 (Cmeth) + 0.35 (Other) + 0.06 (COeq4) + 0.06 (COeq2) + 0.05 (COeq1) + 0.05 (COeq3)
H-3	-7.992	A	0.69 (Mn) + 0.08 (COeq3) + 0.08 (COeq1) + 0.08 (COeq4) + 0.08 (COeq2)
H-2	-7.632	A	0.45 (Cmeth) + 0.30 (Mn) + 0.06 (COax) + 0.06 (COeq3) + 0.06 (COeq1)
H-1	-7.516	A	0.72 (Mn) + 0.11 (COax)
HOMO	-7.502	A	0.67 (Mn) + 0.10 (COax) + 0.06 (Cmeth) + 0.06 (COeq2) + 0.05 (COeq4)
ΔE	6.335	A	
LUMO	-1.167	A	0.31 (COeq1) + 0.31 (COeq4) + 0.17 (COeq3) + 0.16 (COeq2)
H+1	-1.166	A	0.34 (COeq2) + 0.27 (COeq3) + 0.19 (COeq4) + 0.14 (COeq1)
H+2	-1.132	A	0.19 (COeq4) + 0.19 (COeq2) + 0.17 (COeq1) + 0.17 (COeq3) + 0.16 (Cmeth) + 0.07 (Mn)
H+3	-0.886	A	0.29 (Mn) + 0.21 (COeq3) + 0.20 (COeq1) + 0.15 (COeq4) + 0.15 (COeq2)
H+4	-0.815	A	0.26 (COeq3) + 0.26 (COeq1) + 0.23 (COeq4) + 0.23 (COeq2)
H+5	-0.457	A	0.55 (COax) + 0.25 (Mn) + 0.09 (COeq1) + 0.08 (COeq4)

**Tableau. IV.2.b:** Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ 

		
HOMO, $E=-7,502$ , sym=A	HOMO, $E=-7,516$ , sym=A	HOMO, $E=-7.632$ , sym=A
		
LUMO, $E=-1.166$ , sym=A	LUMO, $E=-1.132$ , sym=A	LUMO, $E=-0.886$ , sym=A

### IV.3. Etude orbitale du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_6$

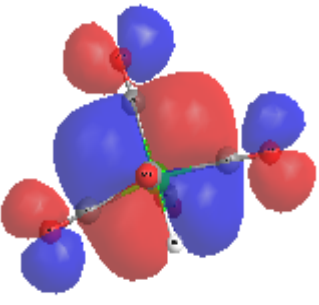
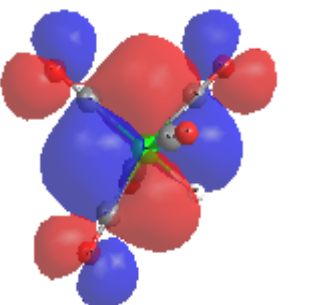
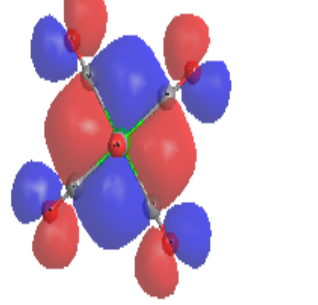
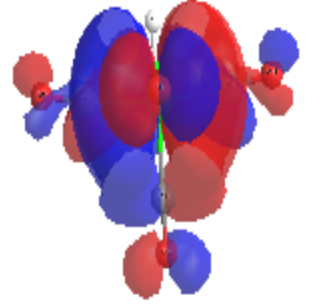
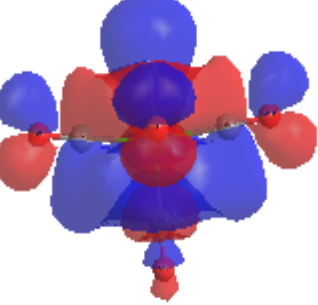
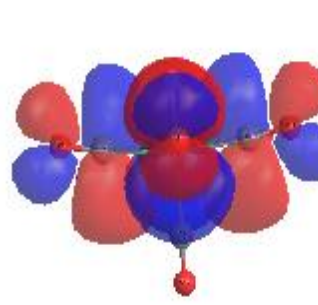
les énergies, les symétries et les compositions des orbitales frontières du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_6$  calculé avec la fonctionnelle B3PW91 sont représentés dans le tableau, (**Tableau.IV.3.a**)

Les orbitales HOMO et H-1 et H-3 et H-4 sont délocalisées sur l'orbitale  $\text{Re}$  et sur les orbitales  $\pi$  de  $\text{CO}_{\text{eq}}$  et  $\text{CO}_{\text{ax}}$ . L'orbitale H-2 de symétrie  $b_1$  est délocalisée sur les quatre ligands  $\text{CO}_{\text{eq}}$  et sur l'orbitale  $d_{\text{Re}}$ . L'orbitale LUMO (e) et L+3 ( $b_2$ ) sont délocalisées principalement sur les quatre ligands ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ) est sur le métal. Les deux orbitales virtuelles L+1 et L+2 de symétrie e et  $a_1$  respectivement sont délocalisées sur majoritairement sur les carbonyles.

**Tableau.IV.3.a:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_6$

Orbitale	E / eV	Symétrie	Composition
H-5	-11.917	e	0.41 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ ) + 0.41 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.06 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.06 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ )
H-4	-11.917	e	0.41 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.41 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.06 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.06 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ )
H-3	-8.588	$a_1$	0.39 (H) + 0.33 (Re) + 0.16 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ )
H-2	-8.090	$b_1$	0.66 (Re) + 0.08 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.08 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.08 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.08 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ )
H-1	-7.631	e	0.69 (Re) + 0.12 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ) + 0.10 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.10 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ )
HOMO	-7.631	e	0.69 (Re) + 0.12 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ) + 0.10 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.10 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ )
$\Delta E$	5.752		
LUMO	-1.879	e	0.40 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.40 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.11 (Re)
L+1	-1.879	e	0.40 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ ) + 0.40 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.11 (Re)
L+2	-1.693	$a_1$	0.19 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.19 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.19 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ ) + 0.19 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.11 (Re) + 0.10 (H)
L+3	-1.340	$b_2$	0.24 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.24 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.24 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.24 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ )
L+4	-0.809	e	0.62 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ) + 0.13 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ ) + 0.13 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ ) + 0.05 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.05 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ )
L+5	-0.809	e	0.62 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ) + 0.13 ( $\text{CO}_{\text{eq}1}$ ) + 0.13 ( $\text{CO}_{\text{eq}4}$ ) + 0.05 ( $\text{CO}_{\text{eq}2}$ ) + 0.05 ( $\text{CO}_{\text{eq}3}$ )

**Tableau. IV.3.b:** Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_6$ 

		
HOMO, $E=-7.631$ , Sym=e	HOMO, $E=-7.631$ , Sym=e	HOMO, $E=-8.090$ Sym=b1
		
LUMO, $E=-1.879$ , sym=e	LUMO, $E=-1.693$ , sym=e	LUMO, $E=-1.340$ , sym=b2



#### IV.4. Etude orbitale du complexe Cr(CO)<sub>6</sub>

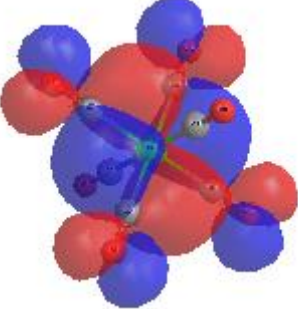
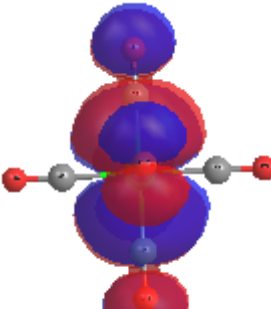
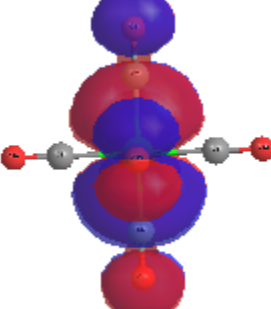
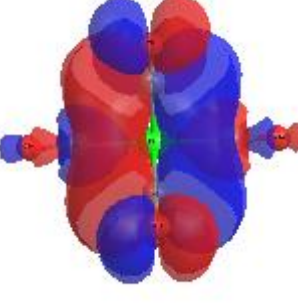
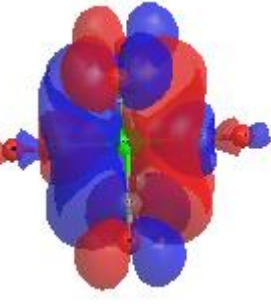
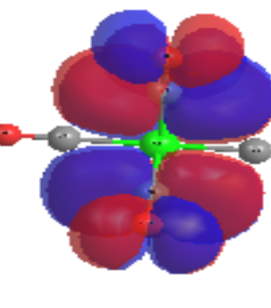
Orbitale	E / eV	Symétrie	Composition
H-5	-11.381	- t <sub>1u</sub>	- 0.37 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.37 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 1) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 3)
H-4	-11.381	- t <sub>1u</sub>	- 0.37 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.37 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 1) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.06 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.06 (CO <sub>ax</sub> 1)
H-3	-11.381	- t <sub>1u</sub>	- 0.37 (CO <sub>eq</sub> 1) + 0.37 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.06 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.06 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.06 (CO <sub>ax</sub> 2)
H-2	-7.229	-t <sub>2g</sub>	- 0.65 (Cr) + 0.09 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.09 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 1)
H-1	-7.229	-t <sub>2g</sub>	- 0.65 (Cr) + 0.09 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.09 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 2)
HOMO	-7.229	-t <sub>2g</sub>	- 0.65 (Cr) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.09 (CO <sub>eq</sub> 1)
ΔE	5.76		
LUMO	-1.469	-t <sub>1u</sub>	- 0.22 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.22 (CO <sub>eq</sub> 1) + 0.22 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.22 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.07 (Cr)
L+1	-1.469	-t <sub>1u</sub>	- 0.22 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.22 (CO <sub>eq</sub> 1) + 0.22 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.22 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.07 (Cr)
L+2	-1.469	-t <sub>1u</sub>	- 0.22 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.22 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.22 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.22 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.07 (Cr)
L+3	-0.935	-t <sub>2u</sub>	- 0.25 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.25 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 1) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 4)
L+4	-0.935	-t <sub>2u</sub>	- 0.25 (CO <sub>ax</sub> 1) + 0.25 (CO <sub>ax</sub> 2) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 3)
L+5	-0.935	-t <sub>2u</sub>	- 0.25 (CO <sub>eq</sub> 2) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 3) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 4) + 0.25 (CO <sub>eq</sub> 1)

**Tableau. IV.4:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe Cr(CO)<sub>6</sub>

les énergies les symétrie et les compositions des orbitales frontières du complexe Cr(CO)<sub>6</sub> calculé avec la fonctionnelle B3PW91 sont représentés sur le tableau (**Tableau. IV.4**)

Les orbitales HOMO et H-1 de symétrie t<sub>2g</sub> sont délocalisées sur l'orbitale d<sub>Cr</sub> et π de CO<sub>eq</sub> et CO<sub>ax</sub>. L'orbitale H-2 de symétrie t<sub>2g</sub> est localisée sur les quatre ligands CO<sub>eq</sub> et CO<sub>ax</sub> et sur l'orbitale d<sub>Cr</sub> l'orbitale LUMO (e) et L+3 (t<sub>2u</sub>) sont délocalisées principalement sur les quatre ligands CO<sub>eq</sub> et CO<sub>ax</sub> et sur le métal. Les deux orbitales virtuelles L+1 et L+2 de symétrie t<sub>1u</sub> sont délocalisées majoritairement sur les carbonyles.

**Tableau. IV.4.b:** Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 

		
HOMO, $E=-7.22$ , Sym= $t_{2g}$	HOMO, $E=-7.22$ , Sym= $t_{2g}$	HOMO, $E=-7.22$ , Sym= $t_{2g}$
		
LUMO, $E=-1459$ , sym= $t_{1u}$	LUMO, $E=-1459$ , sym= $t_{1u}$	LUMO, $E=-7.22$ , Sym= $t_{2g}$

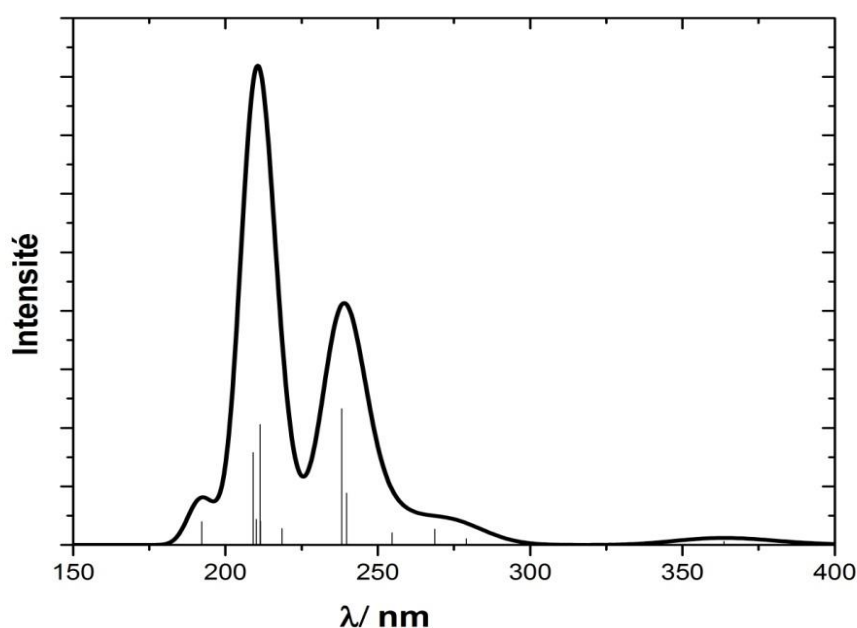
## V. Etude TD-DFT des complexes

### V.1. Etude TD-DFT du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$

les états excités singlets du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  ont été étudiés au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle B3PW91. Les énergies, les symétries et les caractères des principaux états excités sont donnés dans le (Tableau.V.1). Le spectre UV-VIS simulé avec des fonctions gaussiennes (FWHD=0.33eV) est présenté sur la (figure.V.1.)

**Tableau.V.1:** Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singlets du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3PW91.

Etat	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$f$	Symétrie	Transition	Caractères
s1	27502	363	0.0006	E	HOMO>LUMO(84%)	XMCT//MC/MLCT
s7	35891	278	0.0	B1	H-2->LUMO (71%)	MC/MLCT
s18	40323	247	0.0	E	H-1->L+4 (82%)	XLCT/XLCT
s19	41378	241	0.0	A2	H-2->L+5 (93%)	MLCT /MC/
s38	48148	207	0.0	A2	H-2->L+4 (94%)	MLCT /MLCT
s36	47825	209	0.0158	E	H-4->L+4 (10%)	MLCT /MLCT
s48	51696	193	0.0	E	H-1->L+1(96%)	XLCT /XLCT
s49	52028	192	0.004	E	H-3->L+5 (62%)	MLCT/MC



**Figure.V.1:**Spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91

Le spectre contient trois bandes faibles calculées à 361 nm, 273 nm et 191 nm et deux bandes intenses calculées à 240 nm et 209 nm. L'état  $s_1$  calculé à 363 nm de force d'oscillateur  $f=0.0006$  de symétrie E correspond à une transition mixte XMLCT/MC/MLCT cet état  $s_1$  est assigné à la bande simulée à 361 nm.

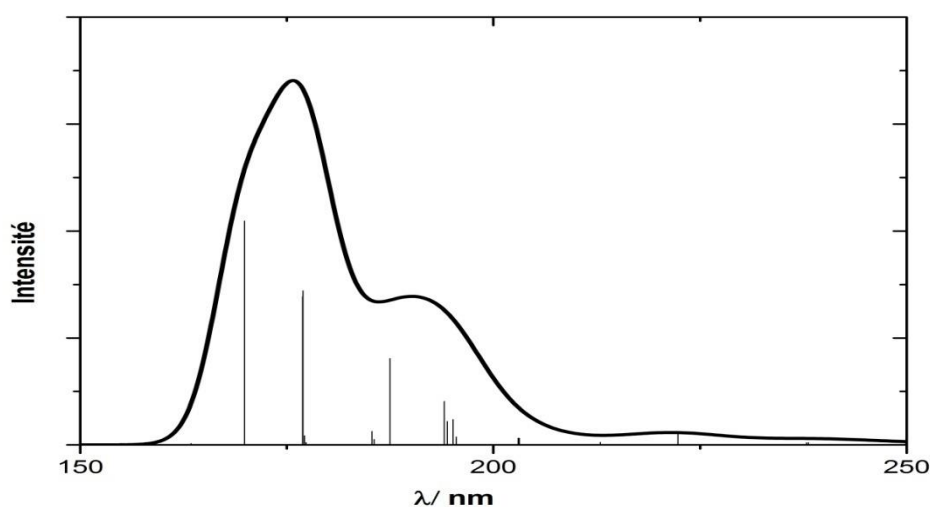
### V.2. Etude TD-DFT du complexe $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

les états excités singlets du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  ont été étudiés au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle B3PW91 les énergies les symétries et les caractères des principaux états excités sont donnés dans le tableau (Tableau .V.2)

**Tableau .V.2:** Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singlets du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3PW91

ETAT	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$f$	Symétrie	TRANSITION	Caractères
$s_1$	37888	263	0.0001	A	HOMO- $\rightarrow$ L+(377%)	MC/MLCT
$s_2$	37918	262	0.0	A	H-1- $\rightarrow$ L+3 (84%)	MC/MLCT
$s_7$	41389	241	0.0	A	H-1- $\rightarrow$ L+1(48%)	MLCT/MLCT
$s_{11}$	42041	237	0.004	A	H-3- $\rightarrow$ LUMO (10%)	MLCT/MLCT
$s_{23}$	45148	221	0.0	A	H-3- $\rightarrow$ L+2 (97%)	MLCT/MC
$s_{36}$	5143	194	0.0441	A	H-3- $\rightarrow$ L+7 (19%)	MLCT/MC
$s_{37}$	5153	194	0.0818	A	H-3- $\rightarrow$ LUMO (17%)	MLCT/MLCT
$s_{43}$	56514	176	0.2886	A	H-3- $\rightarrow$ LUMO (19%)	LLCT/LLCT
$s_{45}$	58433	171	0.0	A	H-2- $\rightarrow$ L+1 (96%)	LLCT/LLCT

Le spectre UV-VIS simulé avec des fonctions gaussiennes FWHM=0.33ev est présenté sur la (Figure .V.2)



**Figure .V.2:**Spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91

le spectre contient deux bandes faibles calculée sà 221nm et 241nm et deux bandes intenses calculées à 194nm et 176nm l'état s36 et s43 calculés à 194 et 176 de force d'oscillateurs  $f=0.0441$  et  $f=0.2886$  de symétrie A correspond à une transition mixte LLCT/ LLCT et LLCT/MC.

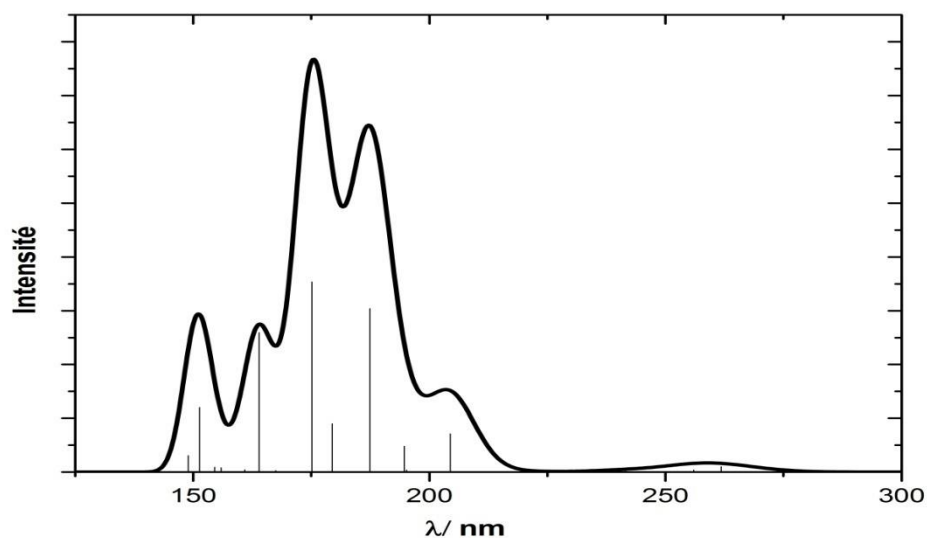
### V.3.Etude TD-DFT du complexe $\text{HRe}(\text{CO})_5$

les états excités singlets du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  ont été étudiés au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle B3PW91 les énergies, les symétrie et les caractères des principaux états excités sont donnés dans le tableau(Tableau.V.3)

**Tableau.V.3:**Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singlets du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3PW91

ETAT	E( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$f$	Symétrie	TRENSITION	Caractères
s4	3820	261	0.01	E	H-1->LUMO (48%)	MLCT/MC
s16	48924	204	0.071	E	H-2->L+1 (12%),	MLCT/MC
s22	53368	187	0.304	E	H-3->L+5 (33%),	LLCT/LLCT
S29	57109	175	0.353	E	H-3->L+4 (64%)	LLCT/LLCT
s35	61003	163	0.259	A1	H-2->L+5 (37%),	MLCT/MLCT
S47	6606	151	0.1202	E	H-3->L+1 (78%)	LLCT/LLCT
S48	6606	151	0.1202	E	H-3->L+3 (78%)	LLCT/LLCT

le spectre UV-VIS simulé avec des fonction gaussienne FWHD=0.33ev est présenté sur la (figure.V.3)



**Figure.V.3:**Spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91.

le spectre contient deux bandes faibles calculées à 203nm, 261nm et deux bandes moyennes calculées à 164nm, 151nm et deux bandes intenses calculées à 187 nm et 175nm l'état calculé à s22 et s29 de force d'oscillateur  $f=0.304$  et  $f=0.353$  de symétrie E correspond à une transition mixte LLCT/LLCT.LLCT/LLCT.

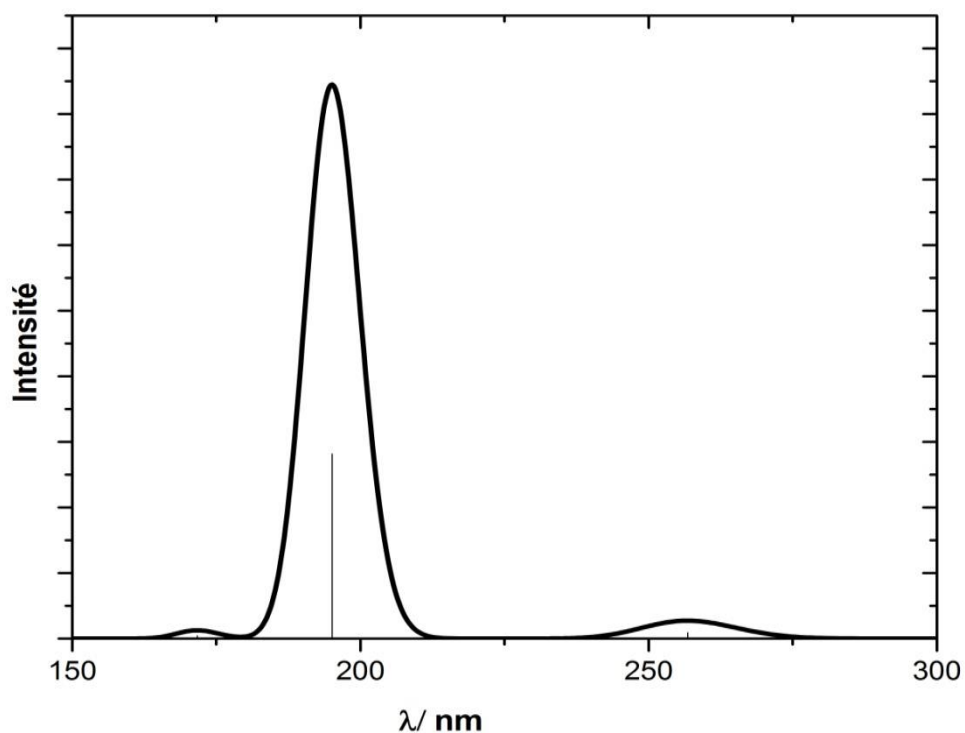
#### V.4. Etude TD-DFT du complexe Cr(CO)<sub>6</sub>

les états excités singlets du complexe Cr(CO)<sub>6</sub> ont été étudiés au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle B3PW91. Les énergies, les symétries et les caractères des principaux états excités sont donnés dans le (Tableau V.4)

**Tableau V.4:** Les énergies des transitions (cm<sup>-1</sup>) des états excités singlets du complexe cr(co)<sub>6</sub> et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3PW91

ETAT	E(cm-1)	λ (nm)	<i>f</i>	Symétrie	TRENSITION	Caractères
S7	3895	256	0.0183	A	H-2->L+2 (34%)	MLCT/MC
S	3895	256	0.0183	A	H-1->LUMO (34%)	MLCT/MC
S9	3895	256	0.0183	A	H-2->LUMO (34%)	MLCT/MC
S30	5127	195	0.5634	A	H-1->LUMO (15%)	MLCT/MC
S31	5127	195	0.5634	A	H-2->L+2 (15%)	MLCT/MC
S32	5127	195	0.5634	A	H-2->LUMO (15%)	MLCT/MC
S41	5824	171	0.0	A	H-1->L+4 (50%),	MLCT/ MLCT
S42	5824	171	0.0	A	H-2->L+1 (50%)	MLCT/MC

le spectre UV-VIS simulé avec des fonction gaussienne  $FWHM=0.33\text{ev}$  est présenté sur la (figure.V.4)



**Figure.V.4:**Spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  obtenu au niveau TD-DFT/B3PW91

le spectre contient deux bandes faibles calculées à 257nm ,171 nm et deux bandes intenses calculées à 195nm. L'état s31 de force d'oscillateur  $f=0.5634$  de symétrie A correspond à une transition mixte MC/MLC



## Conclusion générale

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés géométriques, orbitales et spectroscopiques de quelques complexes de Mn, Re et Cr au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle B3PW91 et MPW1PW91. Les paramètres géométriques obtenus avec les deux fonctionnelles sont très proches et s'accordent avec les données expérimentales. Tous les complexes adoptent une structure octaédrique autour du métal. Les orbitales moléculaires occupées sont composées principalement d'un mélange de l'orbitales dMetal et  $\pi$  des ligands CO, et l'orbitale PCl pour le complexe ClMn(CO)<sub>5</sub>. Les orbitales virtuelles les plus hautes en énergies sont délocalisées sur les ligands CO. Les orbitales LUMO sont composées d'une proportion de l'orbitale d Métal qui va engendrer des transitions de type MC. Les principales bandes des spectres d'absorption électroniques de tous les complexes ont été assignées aux transitions correspondantes. La bande intense correspond majoritairement aux transitions de type LLCT tandis que les autres transitions dans le bas du spectre correspondent à des transitions de caractère mixtes.

## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés géométriques orbitales et spectroscopiques de cinq complexes de Mn, Re et Cr au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle B3PW91 et MPW1PW91 les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience. Les propriétés optiques et électroniques ont été étudiées et comparées avec l'expérience.

## Summary

In this work we have studied the orbital geometric and spectroscopic properties of five complexes of Mn, Re and Cr at the TD-DFT level with the functional B3PW91 and MPW1PW91 The results obtained are in good agreement with experience. Optical and electronic properties were studied and compared with experience.

## ملخص

في هذا العمل ، درسنا الخصائص الهندسية والطيفية المدارية لخمس مجموعات من

Mn و Re و Cr

على مستوى B3PW91 و MPW1PW91 باستخدام TD-DFT .

النتائج التي تم الحصول عليها في اتفاق جيد مع الخبرة . تمت دراسة الخصائص البصرية والالكترونية ومقارنتها مع الخبرة.