

N° d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar  
Faculté des Sciences**

## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

### **Doctorat 3ème Cycle**

Spécialité : Physique des Rayonnements

Filière : Physique

Par :

**Mezouar hadj**

Thème :

**DFT/TDDFT computational study of the structural,  
electronic and optical properties of heteroleptic bis  
cyclometalated complexes.**



Thèse soutenue le jeudi 15 juin 2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	<b>Amara kadda</b>	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	<b>Houari brahim</b>	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	<b>Djebar hadji</b>	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	<b>Benhalima nadia</b>	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	<b>Berber mohamed</b>	Prof	Centre universitaire nour bachir el bayadh	Examineur
06	<b>Mebrek moued</b>	MCA	Centre universitaire nour bachir el bayadh	Examineur

# Remerciement

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على رسول الله

قال تعالى " فاذكروني اذكركم واشكروا لي ولا تكفرون "

---

*Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Chimie Synthèse, Propriétés et Applications (LCSPA), Faculté des Sciences, département de physique, Université de Saida-Dr Moulay Tahar, Saida, Algérie et Laboratoire d'études Physico-Chimiques, Université de Saida-Dr Moulay Tahar, Saida, Algérie*

*D'abord, nous remercions Allah le tout puissant. C'est grâce à lui que nous avons en le foie et la force pour accomplir ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon encadreur Houari Brahim, Professeur à L'université de Saida, pour Proposer le sujet de la recherche et ensuite accepter la supervision, pour ses Précieux conseils, ses incessants encouragements et Surtout sa grande disponibilité tous au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie pour la Confiance qu'il m'a témoignée.*

*Nos remerciements vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de près.*

*A vous mes parent, je dis un immense merci. Je vous Suis infiniment reconnaissent pour votre soutien et vos encouragements. Je remercie également mes frères et sœurs, ainsi que Mes amis, ceux et celles-là que je porte dans mon cœur, Et qui m'ont toujours encouragée supporté moralement ; voilà j'en ai terminé mais si vous n'avez pas tout là, Tout peut se résumer en ces quelques mots : Merci à tous pour votre présence et votre soutien Indéfectible.*

# Dédicace

## *Grâce à mon Dieu*

*Je dédié ce travail*

*Les plus chères personnes dans la vie : Aux deux bougies qui éclairées dans ma vie: **ma mère et mon père**, qui m'ont toujours entouré et motivé à sens cesse devenir meilleur.*

*Mes frères Mes sœurs.*

*Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, de ma vie.*

*A tous les professeurs de l'université de Saida et spécialement mon Encadreur Prof : **Houari Brahim**.*

*A celui qui était avec moi par son encouragement et m'aidé à la réalisation de ce travail.*

***Mezouar Hadj***

## *Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie et les complexes de coordinations*

<b>Figure I.1</b> : les types de spectres .....	6
<b>Figure I.2</b> : Onde électromagnétique .....	6
<b>Figure I.3</b> : Domaines spectraux des ondes électromagnétiques.....	7
<b>Figure I.4</b> : Principe de la photoluminescence.....	8
<b>Figure I.5</b> : Digramme de Jablonsky : absorption et évolution des états électroniques excités, Positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.....	9
<b>Figure I.6</b> : complexes à base de platine.....	12
<b>Figure I.7</b> : Ligand type L.....	13
<b>Figure I.8</b> : Ligand de L'hapticité.....	14
<b>Figure I.9</b> : Ligand type X.....	14
<b>Figure I.10</b> : Ligand type L.....	15
<b>Figure I.11</b> : (a) complexe de type $FeL_4X_2$ , (b) un ligand de type $L_2X_2$ .....	15
<b>Figure I.12</b> : Construction qualitative des OM d'un complexe MHP.....	18
<b>Figure I.13</b> : l'orbitale $S$ .....	19
<b>Figure I.14</b> : Disposition spatiale du trio orbital $P$ .....	19
<b>Figure I.15</b> : Disposition spatiale des cinq orbitales $d$ .....	20
<b>Figure I.16</b> : Influence du champ octaédrique $ML_6$ ( $O_h$ ) sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales $d$ .....	20
<b>Figure I.17</b> : Influence du champ plan-carré $ML_4$ ( $D_{4h}$ ) sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales $d$ .....	21
<b>Figure I.18</b> : Influence du champ tétraédrique $ML_4$ ( $T_d$ ) sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales $d$ .....	21
<b>Figure I.19</b> : les transitions électroniques permises.....	22
<b>Figure I.20</b> : Diagramme énergétique pour les 4 transitions électroniques permises.....	23
<b>Figure I.21</b> : L'hybridation des orbitales atomiques.....	23
<b>Figure I.22</b> : Orbitales moléculaires localisées.....	24
<b>Figure I.23</b> : Le diagramme d'OM d'un complexe $ML_6$ .....	25
<b>Figure I.24</b> : Diagramme approximatif des OM dans un complexe octaédrique avec des liaisons métal-ligand de type $\sigma$ avec les six ligands 1- MC, 2- MLCT, 3- LMCT, 4- LC.....	26

**CHAPITRE III : Méthodes de calcul**

<b>Figure II.1</b> : Comparaison entre une STO et une GTO.....	40
<b>Figure II.2</b> : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	49

**CHAPITRE III : Résultats de calcul et interprétations****Partie 1 : Etude des complexes de Pt(II) cyclométallisés de type (thpy)Pt(acac)**

<b>Figure III.1</b> : la différence entre les 4 complexes <b>Pt-1-Pt-4</b> .....	59
<b>Figure III.2</b> : Structures géométriques des quatre complexes étudiés obtenus avec B3PW91. *Liaisons colorées utilisées dans le tableau 6*.....	60
<b>Figure III.3</b> : Spectres d'absorption électronique simulés (vert) et expérimentaux (bleu) des complexes étudiés.....	69
<b>Figure III.4</b> : La superposition de géométries T <sub>1</sub> et S <sub>0</sub> des complexes étudiés obtenus avec B3PW91.....	73
<b>Figure III.5</b> : paires SONO du T <sub>1</sub> optimisé obtenu avec UB3PW91.....	73
<b>Figure III.6</b> : Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés.....	75
<b>Figure III.7</b> : Diagrammes de chromaticité de l'espace colorimétrique Horseshoe CIE 1931 des complexes étudiés (à gauche). Zoom de la région orange (à droite).....	76

**Partie 2 : Etude des complexes de Pt(II) carrés à base de ligands bipyridiniques tétradentés**

<b>Figure III.1</b> : Structures géométriques des quatre complexes étudiés obtenus avec B3PW91.....	81
<b>Figure III.2</b> : Spectres d'absorption électronique simulés (bleu) et expérimentaux (noire) des complexes étudiés.....	83
<b>Figure III.3</b> : La superposition de géométries T <sub>1</sub> et S <sub>0</sub> des complexes étudiés obtenus avec B3PW91.....	90
<b>Figure III.4</b> : Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés.....	92

***Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie et les complexes de coordinations***

<b>Tableau I.1</b> : les effets dans chaque domaine spectral.....	7
<b>Tableau I.2</b> : les longueurs d'ondes des couleurs dans UV-vis.....	8
<b>Tableau I.3</b> : Exemples de décomptes électroniques.....	17
<b>Tableau I.4</b> : Exemples de coordinence.....	17

***CHAPITRE III : Résultats de calcul et interprétations***

**Partie 1 : Etude des complexes de Pt(II) cyclométallisés de type (thpy)Pt(acac)**

<b>Tableau III.1</b> Sélection de longueurs de liaison optimisées et expérimentales (en Å) et angles de liaison (en °) des complexes étudiés calculés avec B3PW9.....	61
<b>Tableau III.2</b> : Les énergies HOMO et LUMO des complexes.....	63
<b>Tableau III.3</b> : Les orbitales HOMO et LUMO des complexes 1-4.....	64
<b>Tableau III.4</b> : Les longueurs d'onde ( $\lambda_{cal}$ et $\lambda_{exp}$ ), les forces des oscillateurs et le caractère des états excités singulet sélectionnés des quatre complexes étudiés.....	67
<b>Tableau III.5</b> : Paires NTO (Orbitales de transitions naturelles) d'états excités singulet sélectionnés de <b>Pt-1</b> , <b>Pt-2</b> et <b>Pt-3</b> , <b>Pt-4</b> obtenus avec B3PW91.....	70
<b>Tableau III.6</b> Longueurs de liaison (en Å) de S0 et T1 des complexes étudiés calculées avec B3PW91. Pour les couleurs de longueur de liaison.....	72
<b>Tableau III.7</b> : Longueurs d'onde de phosphorescence calculées et expérimentales des complexes étudiés calculées avec B3PW91.....	74
<b>Tableau III.8</b> : Fréquences des modes vibratoires sélectionnés (en $cm^{-1}$ ).....	77
<b>Tableau III.9</b> : Les modes normaux des quatre complexes impliqués dans la transition s0-T1 obtenus avec B3PW91.....	78

**Partie 2 : Etude des complexes de Pt(II) carrés à base de ligands bipyridiniques tétradentés**

<b>Tableau III.1.</b> Les longueurs de liaison optimisées et expérimentales (en Å) et les angles de liaison (en °) des quatre complexes étudiés calculés avec B3PW91.....	80
<b>Tableau III.2</b> : Les énergies HOMO et LUMO des complexes.....	81
<b>Tableau III.4</b> : Paires NTO (Orbitales de transitions naturelles) d'états excités singulet sélectionnés de <b>Pt-1</b> et <b>Pt-3</b> obtenus avec B3PW91.....	84

<b>Tableau III.5</b> Longueurs de liaison (en Å) de S <sub>0</sub> et T <sub>1</sub> des complexes étudiés calculées avec B3PW91. Pour les couleurs de longueur de liaison.....	89
<b>Tableau III.6:</b> Les paires SONO du T <sub>1</sub> optimisées obtenu avec UB3PW91.....	91
<b>Tableau III.7 :</b> Les modes normaux des quatre complexes impliqués dans la transition s <sub>0</sub> -T <sub>1</sub> obtenus avec B3PW91.....	93
<b>Tableau III.8 :</b> Longueurs d'onde de phosphorescence et les coordonnées CIE (x, y) à partir de spectres simulés (AH) calculées et expérimentales des complexes étudiés calculées avec B3PW91.....	94

Introduction général.....	1
Référence.....	4
<b><i>Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie et les complexes de coordinations</i></b>	
I.1 La spectroscopie et spectrométrie.....	6
I.1.1 Le spectre électromagnétique.....	6
I.1.2 La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible).....	8
I.1.3 Spectre d'absorption.....	8
I.1.4 spectre d'émission.....	9
I.1.4.1 Comment obtenir un spectre d'absorption et d'émission ?.....	9
I.1.5 Phosphorescence.....	10
I.1.6 Fluorescence.....	10
I.1.7 Différences entre phosphorescence et fluorescence.....	10
I.1.8 Règles de sélection.....	11
I.2 Les complexes des métaux de transition bloc D.....	12
I.2.1 Formule d'un complexe de coordination.....	12
I.2.2 Les ligands.....	13
I.2.2.1 Ligands L (neutre).....	13
I.2.2.2 Ligands X.....	14
I.2.2.3 Ligands LIXx.....	15
I.2.3 Décompte d'électrons.....	16
I.2.3.1 Nombre total d'électrons.....	16
I.2.3.2 Le nombre d'oxydation.....	16
I.2.4 La configuration dn.....	16
I.2.5 Coordinence.....	17
I.2.6 Règle de 18 électrons.....	18
I.3 Théorie des orbitales moléculaires.....	19
I.3.1 Les orbitales atomiques.....	19
I.3.2 Représentations des orbitales.....	19
I.3.3 Influence du champ octaédrique ML6, tétraédrique ML4 et plan carré sur l'orbitale d.....	20

I.3.4 Transitions électroniques.....	22
I.3.4.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .....	22
I.3.4.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$ .....	22
I.3.4.3 Transition $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi$ .....	22
I.3.4.4 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatiques).....	22
I.3.5 L'hybridation des orbitales atomiques.....	23
I.3.6 Orbitales moléculaires (MO).....	24
I.3.7 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.....	25
I.3.7.1 Représentation du diagramme.....	25
I.3.8 Transitions de transfert de charge.....	26
I.4 Généralités sur les complexes étudiés.....	27
I.4.1 Le Complexe de platine.....	27
Référence.....	28

### ***CHAPITRE III : Méthodes de calcul***

II.1.Introduction.....	29
II.2 L'équation de Schrödinger.....	29
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.2.2 Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants)....	32
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock (Déterminant de Slater).....	33
II.2.4 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	35
II.3 Les bases d'orbitales atomiques.....	37
II.3.1 Les orbitales de valence.....	39
II.3.2 Les orbitales diffuse.....	39
II.4 Une méthode ab initio ou semi-empirique ?.....	39
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	40
II.5.1 Densité électronique.....	40
II.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	41
II.5.2.1 Premier Théorème.....	41
II.5.2.2 Second Théorème.....	43
II.5.3 Kohn et Sham.....	45
II.6 La méthode du champ auto-cohérent (SCF).....	46
II.6.1 Pseudo-potentiels.....	48

II.6.2 LDA ou approximation de la densité locale.....	48
II.6.3 Introduction du terme de spin (LSDA).....	50
II.6.4 GGA ou approximation des gradients généralisée.....	51
II.6.5 Les fonctionnels hybrides.....	52
II.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	54
II.7.1 Hamiltonien de Schrödinger dépendant du temps.....	54
II.7.2 Equations de Kohn-Sham dépendant du temps.....	55
II.7.3 Transitions électroniques.....	55
II.8 Le modèle de solvatation « polarizable continuum model » (PCM).....	55
Référence.....	57

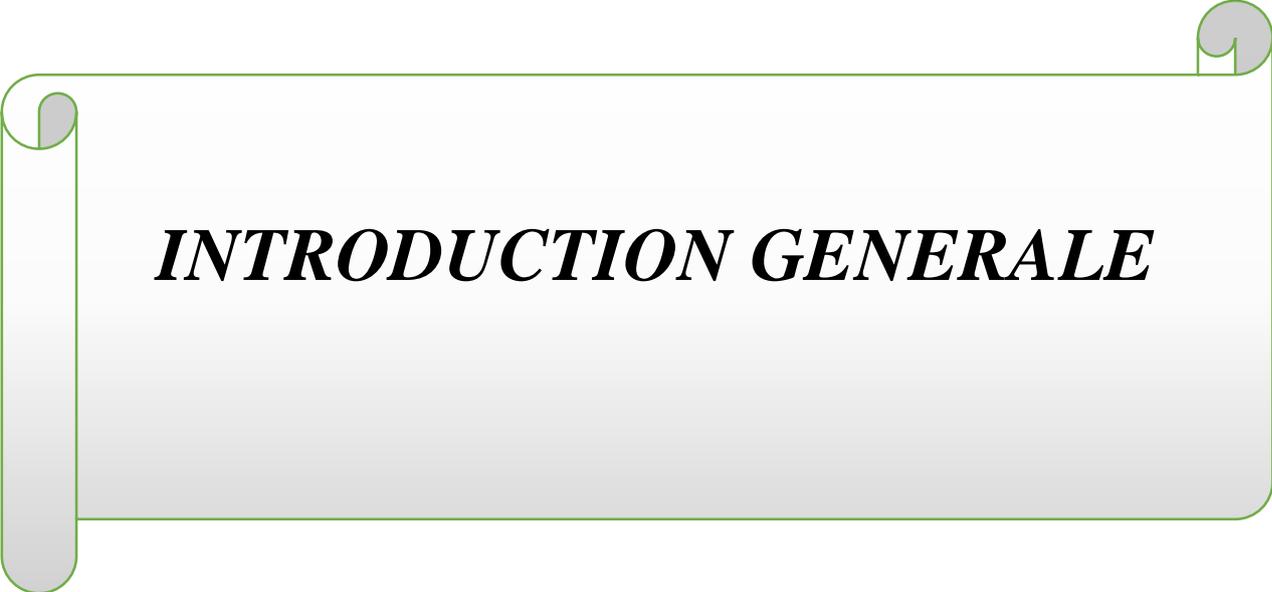
### ***CHAPITRE III : Résultats de calcul et interprétations***

#### **Partie 1 : Etude des complexes de Pt(II) cyclométallisés de type (thpy)Pt(acac)**

III.1 Détails des calculs.....	59
III.2 Etude géométrique.....	60
III.3 Etude orbitalaire.....	61
III.4 Spectre d'absorption électronique (Etude TD-DFT).....	66
III.5 Etude du premier état excité triplet.....	72
III.6 Propriétés phosphorescentes.....	74

#### **Partie 2 : Etude des complexes de Pt(II) carrés à base de ligands bipyridiniques tétradentés**

III.1 Détails des calculs.....	79
III.2 Étude de l'état fondamental.....	80
III.3 Etude orbitalaire.....	81
III.4 Spectre d'absorption électronique (Etude TD-DFT).....	83
III.5 Etude du premier état excité triple.....	89
III.6 Propriétés phosphorescentes.....	92
Référence .....	95
Conclusion générale .....	98



***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction générale

Les complexes organométalliques de platine suscitent depuis une dizaine d'années un intérêt scientifique particulier de la part de nombreux acteurs tant expérimentateurs que théoriciens en raison de leurs propriétés électroniques particulières [1-2] et qui trouvent des applications diverses telles que en catalyse photoredox, en bioimagerie, et comme émetteurs pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [3-4]. Cependant, et afin de développer des matériaux répondant à des applications données, il est nécessaire de comprendre le comportement fondamental de ces molécules dans le but d'en optimiser les propriétés désirées et de générer de nouvelles technologies. Dans les décades passées, les complexes des métaux de transition à base de Schiff ont été largement étudiés [5] et elles sont considérées comme des ligands privilégié et attractives pour leurs stabilités et leurs application dans plusieurs domaines [6-7]. Ainsi, les bases de Schiff ont joué un rôle important dans le développement de la chimie de coordination comme ils forment facilement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition [8] selon différents modes de coordination bidenté, tridenté, ou tétradenté ou autres. Pour améliorer le rendement quantique de luminescence de ces complexes, les scientifiques ont concentré leurs études sur le remplacement du phényle et/ou de la pyridine de ppy par un autre groupe aromatique (tel que le thiophène, le picolinate et la base de Schiff) ou en introduisant des donneurs d'électrons et/ou ou retirer des groupes sur différents sites dans le ligand ppy [9]. De plus, la combinaison de ligands de type C<sup>N</sup> avec le ligand acac a également été envisagée pour modifier les propriétés optiques des complexes de platine, notamment le caractère des états excités les plus bas pour obtenir une meilleure efficacité de luminescence et une couleur d'émission accordable.

D'autres part, et parmi ces complexes, la géométrie plane carrée autour du métal a également été largement considérée en raison des différentes possibilités de coordination qui peuvent se développer entre les ligands et le métal dans cette géométrie. La synthèse facile de complexes plans carrés et la flexibilité de leurs structures géométriques ont permis l'utilisation de divers ligands cyclométallisants tels que bidentés, tridentés ou tétradentés [10-12]. Ces dernières années, plusieurs études ont montré que les complexes carrés du platine peuvent être considérés comme une excellente alternative aux complexes octaédriques usuels d'iridium [13-15]. Les complexes plans carrés de Pt basés sur des ligands tétradentés ont récemment suscité un grand intérêt en raison de leurs structures rigides et en raison de leur efficacité dans les applications OLED [16-18].

Usuki et ces collaborateurs ont synthétisé et caractérisé quatre complexes Pt(II) cyclométallisés (thpy)Pt(acac) (**Pt-1**), (R thpy)Pt(acac) (**Pt-2**), (R'-thpy)Pt(acac) (**Pt-3**) et (R''-thpy)Pt(acac) (**Pt-4**), avec thpy = (2-(2-thiényl)pyridine), acac = acétylacétonate, R = (2-phénylpropan-2-yl), R' = (diméthyl(phényl)silyle et R'' = ((2,6 diméthylphényl)(2-méthoxyphényl)(méthyl)silyle [19]. Les auteurs ont étudié les effets de l'introduction d'une chaîne latérale contenant du silicium ou un fragments du carbone tétraédrique (R, R' et R'') au niveau du ligand thpy sur les propriétés phosphorescentes du complexe (thpy)Pt(acac) en solution et à l'état solide. Ils révèlent que tous les complexes présentaient des bandes d'émission orange entre 500 et 800 nm avec une efficacité de phosphorescence élevée.

Dans une autre étude, une nouvelle série de quatre complexes Pt(II) carrés basés sur deux ligands bipyridiniques tétradentés (pypy) liés par le groupe C(OCH3)R' a été synthétisée et caractérisée [9]. Les quatre complexes ont la formule générale [dRpypy—C(OCH3)R'—dRpypy]Pt, avec **Pt-1** (R=F, R'=méthyl), **Pt-2** (R=F, R'=hexyl), **Pt-3** (R = méthoxy, R' = méthyle) et (R = méthoxy, R' = hexyle). Les auteurs ont étudié les effets des substituants méthyle ou hexyle au niveau du lieu et les effets de l'introduction d'un fragment électrodonneur/attracteur (fluor ou méthoxy) sur la structure et les propriétés de phosphorescence des quatre complexes.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et phosphorescentes des huit complexes du platine cités en haut avec les méthodes DFT et TD-DFT. On s'est intéressé à ces complexes à cause de leurs efficacités de luminescence élevées et de leurs stabilités. Notre étude fournit des informations détaillées sur les propriétés structurales et électroniques de l'état fondamental ( $S_0$ ) et du premier état triplet excité ( $T_1$ ) des huit complexes. Les spectres de phosphorescence ont été étudiés en tenant compte des contributions vibroniques à la transition  $T_1-S_0$ . Les modes vibrationnels responsables des signatures de phosphorescence ont été identifiés et attribués.

Ce manuscrit est présenté selon le plan suivant :

- ❖ Nous commençons ce manuscrit par une introduction générale sur les métaux de transition et leurs applications.
- ❖ Dans le chapitre I nous présentons des généralités sur la spectroscopie électronique et les propriétés photophysiques et photochimiques caractérisant les complexes organométalliques.

- ❖ Dans le chapitre II nous détaillons les méthodes de chimie quantique et les outils d'analyse utilisés dans notre travail.
- ❖ Dans le chapitre III nous discutons les résultats obtenus.
- ❖ Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale.

## Références

- [1] : Forrest .S. R., *Nature* **2004**, *428*, 911 ; b) F. So , J. Kido , P. Burrows , *MRS Bull.* **2008**, *33*, 663 .
- [2] : Tanaka, Y.; Wong, K. M-C.; Yam, V. W.-W. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14117-14120.
- [3] : Yam, V.W.-W.; Au, V. K-M.; Leung, S. Y-L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728
- [4] : Barbosa, H. F. G., Attjioui, M., Ferreira, A. P. G., Moerschbacher, B. M., & Cavalheiro, É. T. G. (2020). New series of metal complexes by amphiphilic biopolymeric Schiff bases from modified chitosans: Preparation, characterization and effect of molecular weight on its biological applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *145*, 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.153>
- [5] : Zhang, Z., Zhao, Z., Wu, L., Lu, S., Ling, S., Li, G., Xu, L., Ma, L., Hou, Y., Wang, X., Li, X., He, G., Wang, K., Zou, B., & Zhang, M. (2020). Emissive platinum(II) cages with reverse fluorescence resonance energy transfer for multiple sensing. *The Journal of the American Chemical Society*, *142*(5), 2592–2600
- [6] : A.Kumar, M. R. Maurya, A.R. Bhat, A.Azam, C.Bader, D.Rehder, *Inog.Chim.*45 (2006) 1260.
- [7]: Sullivan A.C. et al. *J. Chem. Soc.Dalton Trans.* (2000) 2661.
- [8] : Y.N. Ito, T. Katsuki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*72 (1999) 603.
- [9] : Lee C, Zaen R, Park K-M, Lee K H, Lee J Y and Kang Y, Blue phosphorescent platinum complexes based on tetradentate bipyridine ligands and their application to organic light-emitting diodes (OLEDs), *Organometallics* 37 (24) (**2018**) 4639-4647.
- [10]: Taylor .M.K., J.Reglinski, D.Wallace, *Polyhedron.* 23 (2004) 3201.
- [11]: Hruzd M, Le Poul N, Cordier M, Kahlal S, Saillard J-Y, Achelle S, Gauthier S and Robin-Le Guen F, Luminescent cyclometalated alkynylplatinum (ii) complexes with 1, 3-di (pyrimidin-2-yl) benzene ligands: synthesis, electrochemistry, photophysics and computational studies, *Dalton Trans* 51 (14) (**2022**) 5546-5560.
- [12]: Lantushenko A O, Meger Y V, Tverdokhlebo N M, Yakovleva Y A, Eltsov O S and Evstigneev M P, Study of aggregation of O<sup>^</sup> N<sup>^</sup> N<sup>^</sup> O Pt (II) complexes in solution, *J Mol Liq* 334 (**2021**) 116062.

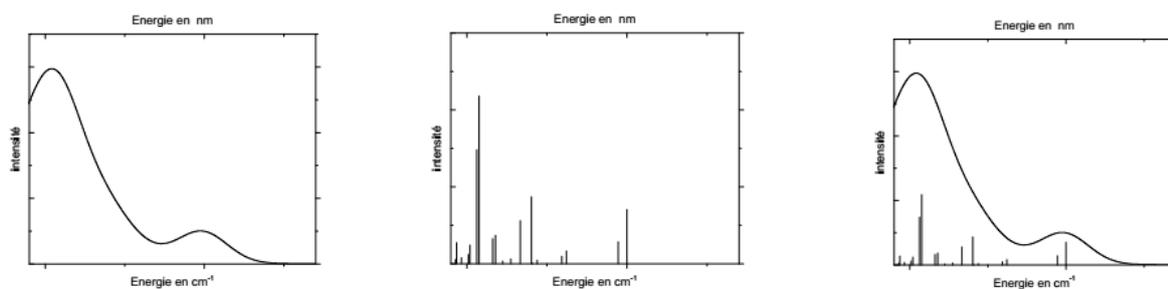
- [13]: Li X, Hu J, Wu Y, Li R, Xiao D, Zeng W, Zhang D, Xiang Y and Jin W, Tunable luminescence of cyclometallated platinum (II) derivatives based on novel pyrimidine-contained tridentate Pt (N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N) Cl complexes, *Dyes Pigm* 141 (2017) 188-194.
- [14]: Cebrián C and Mauro M, Recent advances in phosphorescent platinum complexes for organic light-emitting diodes, *Beilstein J Org Chem* 14 (1) (2018) 1459-1481.
- [15]: Huh J S, Sung M J, Kwon S K, Kim Y H and Kim J J, Highly Efficient Deep Blue Phosphorescent OLEDs Based on Tetradentate Pt (II) Complexes Containing Adamantyl Spacer Groups, *Adv Funct Mater* 31 (23) (2021) 2100967.
- [16]: Zhang H, Wang W, Liu C, Peng Z, Du C and Zhang B, Highly phosphorescent platinum (ii) complexes supported by (2-(1 H-benzimidazole)-phenyl) diphosphine oxide ancillary ligands, *Journal of Materials Chemistry C* 9 (30) (2021) 9627-9636.
- [17]: Li G, Liu S, Sun Y, Lou W, Yang Y-F and She Y, N-Heterocyclic carbene-based tetradentate platinum (ii) complexes for phosphorescent OLEDs with high brightness, *Journal of Materials Chemistry C* 10 (1) (2022) 210-218.
- [18]: Li G and She Y, Tetradentate cyclometalated platinum complexes for efficient and stable organic light-emitting diodes, *Light Emitting Diode-An Outlook On the Empirical Features and Its Recent Technological Advancements* (2018) 77-101.
- [19]: Wu C, Zhang Y, Miao J, Li K, Zhu W and Yang C, Tetradentate cyclometalated platinum complex enables high-performance near-infrared electroluminescence with excellent device stability, *Chin Chem Lett* (2022).

# Chapitre I. Généralités sur la spectroscopie et les complexes de coordinations

## I.1 La spectroscopie et spectrométrie

La spectroscopie (scopie signifie observation) et spectrométrie (métrie signifie mesure) est d'une grande importance en analyse chimique et en astrophysique, ils servent à étudier le spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

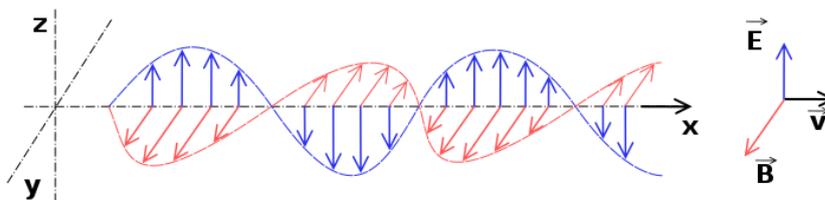
L'obtention et l'étude des spectres relèvent de l'analyse spectrale et on distingue 3 types des spectres (**Fig I.1**) : Les spectres continus, Les spectres discontinus et Les spectres combinés.



**Figure I.1** : les types de spectres

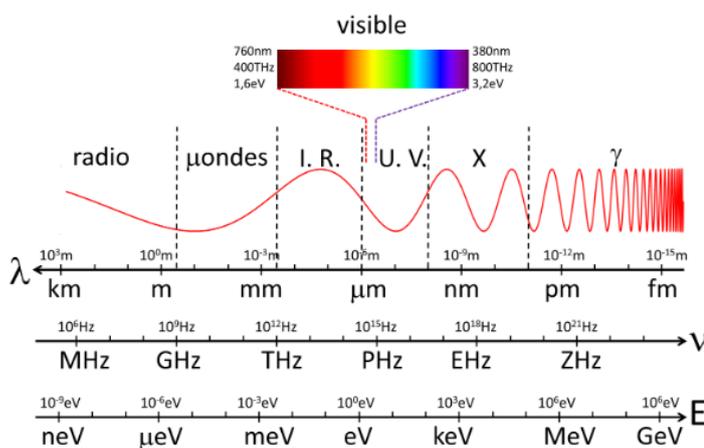
### I.1.1 Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est le classement des rayonnements électromagnétiques par fréquence et longueur d'onde dans le vide ou énergie photonique [1]. Ces ondes sont produites par des charges électriques en mouvement. Elles correspondent aux oscillations couplées d'un champ électrique et d'un champ magnétique, dont les amplitudes varient de façon sinusoïdale au cours du temps (**Fig I.2**).



**Figure I.2** : Onde électromagnétique

Le spectre électromagnétique (**Fig I.3**) s'étend sans rupture de zéro à l'infini. Pour des raisons tant historiques que physiques, on découpe habituellement le spectre électromagnétique en divers domaines selon la longueur d'onde et le type de phénomène physique émettant ce type d'onde [2].



**Figure I.3 :** Domaines spectraux des ondes électromagnétiques

Suivant la nature de l'échantillon à analyser, on a recours à différentes méthodes qui fournissent différents types de spectres permettant de caractériser les éléments chimiques recherchés : spectres atomiques d'émission (spectre de fines raies colorées) ou d'absorption (spectre continu strié de fines raies noires), spectres de rayons X et de rayons  $\gamma$  (utilisés notamment par la police scientifique pour identifier de très petites quantités d'éléments chimiques d'un échantillon) (Tableau I.1).

**Tableau I.1 :** les effets dans chaque domaine spectral

Radiation absorbée	Effet sur la matière
Ondes radio	Transitions de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire RMN)
Micro-onde	Rotation moléculaire. Transitions de spins électroniques (résonance paramagnétique électronique RPE)
Infrarouge	Rotation et vibration moléculaire
Visible et ultraviolet	Saut des électrons de valence
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome

### I.1.2 La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible)

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. C'est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [3].

Le spectre électromagnétique avec une longueur d'onde dans les domaines énergétiques UV-vis est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance et l'émission en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence et phosphorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe.

Une radiation lumineuse est définie par sa longueur d'onde  $\lambda$ . Chaque longueur d'onde est perçue par notre cerveau comme étant une couleur bien précise (Tableau I.1).

**Tableau I.2** : Les longueurs d'ondes du domaine UV-vis

Couleur	UV	violet	bleu	vert	jaune	orange	rouge	IR
$\lambda$ en vide (nm)	< 380	~ 380-446	~ 446-520	~ 520-565	~ 565-590	~ 590-625	~ 625-740	> 780

### I.1.3 Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption est déterminé par la quantité de lumière absorbée par un composé, en fonction de la longueur d'onde (Fig I.4). La mesure se réalise par spectroscopie et spécialement la spectroscopie d'absorption pour les éléments spectroscopiques.



**Figure I.4** : Principe de la photoluminescence.

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur  $l$  (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée  $I_0$  est absorbée par le milieu et le reste, noté  $I$ , est transmis. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de longueur  $l$  est donnée par la loi de Beer-Lambert (I.1).

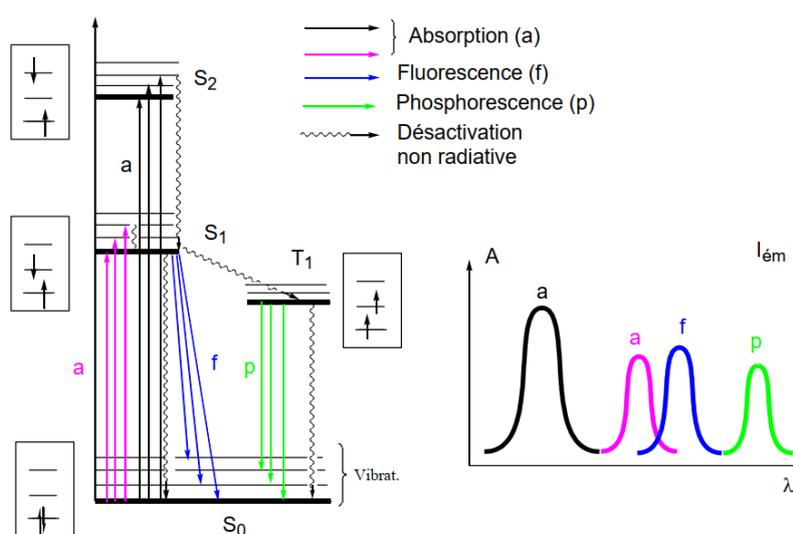
$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l C \quad (\text{I.1})$$

### I.1.4 spectre d'émission

Un spectre d'émission est le spectre électromagnétique émis par des atomes, des molécules ou des matériaux sans émission de rayonnement électromagnétique de même fréquence. La contrepartie d'un spectre d'émission est l'absorption avec le spectre d'absorption. Tandis que des niveaux d'énergie discrets génèrent un spectre linéaire, les bandes d'énergie provoquent un spectre continu.

#### I.1.4.1 Comment obtenir un spectre d'absorption et d'émission ?

Une de transition électronique de fréquence  $\nu$  est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [4] (excitation d'électrons de valence de l'état de fondamental à l'état excité) nécessitant une énergie  $\Delta E = h\nu$  ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Js, cte de Planck) alors que l'émission l'atome émise une radiation de fréquence  $\nu$  (Fig I.5).



**Figure I.5 :** Digramme de Jablonsky : absorption et évolution des états électroniques excités, Positions relatives des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.

### I.1.5 Phosphorescence

L'absorption d'un photon ne change pas le spin de l'électron ( $S_1$ ). Si la relaxation vibrationnelle est assez lente, on assiste au retournement de spin de l'électron (conversion intersystème) pour conduire à un état  $T_1$  un peu plus stable que l'état  $S_1$ .

Le retour à l'état fondamental implique un nouveau retournement de spin ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Cette désexcitation radiative est peu probable, donc lente. La durée de vie de la phosphorescence peut aller de quelques secondes à plusieurs heures.

### I.1.6 Fluorescence

La fluorescence est l'émission de lumière correspondant au saut d'énergie d'un état excité singulet  $S_n$  à l'état fondamental singulet  $S_0$  ( $S_n \rightarrow S_0$ ). La molécule, initialement au repos dans l'état électronique fondamental  $S_0$ , se trouve portée instantanément après absorption d'un photon dans un des états  $v_i$  de l'état  $S_1$ . Très rapidement ( $10^{-12}$  s), par des processus dits de conversion interne, la molécule rejoint sans émettre de photon l'état  $v_0$  du niveau  $S_1$ . Ce n'est qu'à partir de là qu'intervient l'étape de fluorescence ( $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  s) : la molécule retourne dans l'un des états vibrationnels de l'état  $S_0$  initial en émettant de la lumière. Au cours de la fluorescence qui accompagne le retour à l'état initial, la molécule peut conserver une partie de l'énergie reçue sous forme d'énergie vibrationnelle. Cet excès d'énergie de vibration est dissipé par collisions ou autres processus non radiatifs appelés mécanismes de relaxation vibrationnelle.

### I.1.7 Différences entre phosphorescence et fluorescence

Une molécule fluorescente (fluorophore ou fluorochrome) possède la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer rapidement sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission). Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve alors généralement dans un état électroniquement excité, souvent un état singulet, noté  $S_1$ . Le retour à l'état fondamental (lui aussi singulet et noté  $S_0$ ) peut alors se faire de différentes manières : soit par phosphorescence, soit par fluorescence [5].

La phosphorescence quant à elle est caractérisée par une transition d'un état  $S=0$  vers un état  $S=1$  (état triplet noté  $T_1$ ), qui n'est pas permise par le modèle quantique, mais qui est rendue possible par le couplage spin-orbite. Cependant, la transition est plus lente à s'effectuer. Suit alors une émission de photon pour retourner à l'état fondamental [5].

La fluorescence est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide. Cette rapidité s'explique par le fait que l'émission respecte une des règles de sélection de l'émission de photons de la mécanique quantique qui est  $\Delta S=0$ , ce qui signifie que la molécule reste dans un état singulet.

### **I.1.8 Règles de sélection**

En chimie et physique, les règles de sélection sont les conditions qui doivent être remplies pour qu'un état initial et final d'un système est susceptible de se produire une transition énergétique. Ils peuvent donc aussi être appelés "Règles de transition". Dans les atomes, les électrons sont répartis dans des niveaux d'énergie bien déterminés. On dit que l'énergie dans un atome est quantifiée. Ces états sont numérotés par ordre croissant d'énergie avec un nombre entier, pouvant prendre les valeurs 1,2,3, ...n. Trois règles de sélection des transitions électroniques sont à relever :

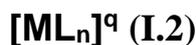
- ❖ La première règle est liée au moment de spin : les transitions ne doivent pas impliquer de changement de spin :  $S = 0$ .
- ❖ La deuxième règle est liée au moment orbital : la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron doit changer pendant la transition :  $\Delta L = -1$  ou  $=1$ .
- ❖ A ces deux règles, on peut ajouter la règle de Laporte, qui s'applique aux composés centrosymétriques : seules les transitions où il y a changement de parité sont autorisées.

## I.2 Les complexes des métaux de transition du bloc *d*

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Un métal de transition du bloc *d* (groupes 3 à 11 du tableau périodique) est un métal possédant une sous-couche *d* partiellement rempli dans la structure électronique fondamentale du métal ou d'un de ses cations stables [6]. Les complexes de métaux de transition, avec leurs sous niveaux *nd* incomplets, possèdent des propriétés optiques et magnétiques (dia ou paramagnétique) qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.

### I.2.1 Formule d'un complexe de coordination

Dans la formule chimique d'un complexe de coordination (I.2), l'entité est mise entre crochets, qu'elle soit chargée ou non :



- ❖ Le nombre de ligands L est en chiffres arabes = *n* = indice de coordination de M.
- ❖ Le ligand L peut être soit un ion ou une molécule ayant un doublet libre : Cl<sup>-</sup>, NO<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NH<sup>2-</sup>,... ; H<sub>2</sub>O, NH<sup>3</sup>, PPh<sup>3</sup>, CO, NO,...
- ❖ La charge *q* du complexe est la somme des charges apportées par M et L.
- ❖ Si la charge *q* n'est pas nulle, le complexe est un ion qui est automatiquement associé à un contre ion.
- ❖ Pour l'écriture, on commence par le métal, ensuite les ligands anioniques, neutres et enfin cationiques.

Exemple : complexes à base de platine

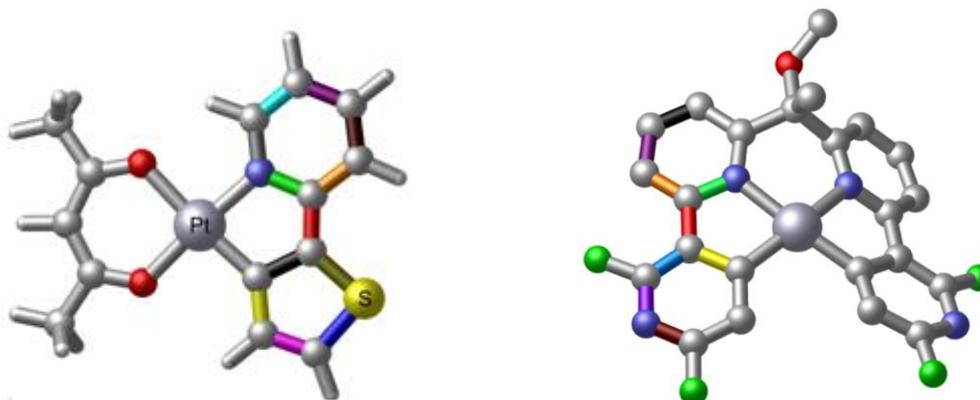


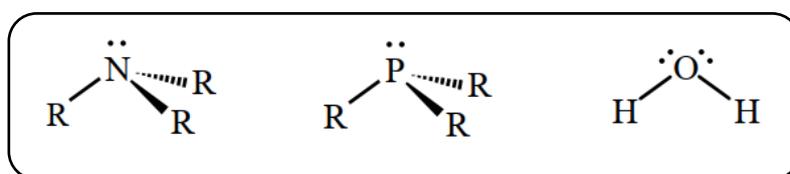
Figure I.6 : complexes à base de platine

## I.2.2 Les ligands

Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique). En chimie et biologie, un ligand est une molécule ou anion, minéral ou organique, simple ou complexe, susceptible de former des complexes avec des cations ou métaux, au travers de liaisons de coordination (via des liaisons fortes), en cédant un ou plusieurs doublets électroniques. La liaison entre le métal et le ligand implique généralement le don d'une ou plusieurs paires d'électrons du ligand. La nature de la liaison métal-ligand oscille entre la liaison covalente et la liaison ionique. L'interaction métal/ligand est du type acide de Lewis/base de Lewis. La liaison ainsi formée est nommée liaison de coordination. Dans ce cadre l'association d'un atome central (ou plus) avec des ligands est un édifice qui se nomme complexe de coordination (ou complexe organométallique s'il contient au moins une liaison métal-carbone). Les ligands sont classés de plusieurs façons : leur charge, leur taille, l'identité de l'atome de coordination et le nombre d'électrons donnés au métal. Le processus de liaison à l'ion métallique à travers plus d'une position de coordination par ligand est appelé chélation.

### I.2.2.1 Ligands L (neutre)

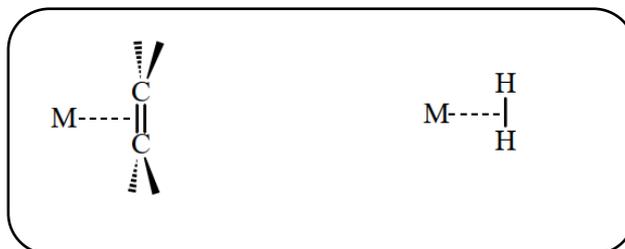
Ces ligands apportent un doublet d'électrons. Ils forment avec le métal une liaison de type acide/base de Lewis. Tous les ligands L sont des bases de Lewis. Ex : l'eau, le monoxyde de carbone, les amines ( $\text{NR}_3$ ) et les phosphines ( $\text{PR}_3$ ), Qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore, la molécule d'eau ou tout éther ( $\text{OR}_2$ ) qui peuvent se coordonner au métal grâce à l'une des deux paires libres de l'atome d'oxygène.



**Figure I.7** : Ligand type L

Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L, et non plus une paire libre. Ce peut être une liaison  $\pi$ , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison  $\sigma$ , comme pour la molécule de dihydrogène. L'éthylène peut se lier à un métal par les deux électrons de son système  $\pi$ . La liaison est alors polycentrique car plusieurs atomes du ligand sont liés au métal. Le nombre n

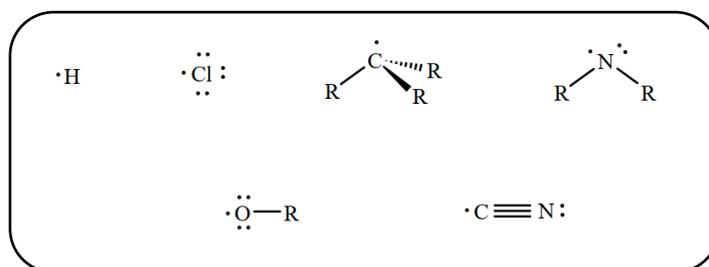
d'atomes d'un même ligand liés au métal est appelé "hapticité". L'hapticité est symbolisée  $\eta^n$ , On dit que l'hapticité du ligand est égale à 2, la nomenclature utilisée étant respectivement  $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et  $\eta^2$ -H<sub>2</sub>.



**Figure I.8** : Ligand de L'hapticité

### I.2.2.2 Ligands X

Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal. L'hydrogène (H) est un ligand X, de même que les halogènes (F, Cl, Br, I), les radicaux alkyles (CR<sub>3</sub>), amido (NR<sub>2</sub>), alkoxy (OR), cyano (CN), etc.

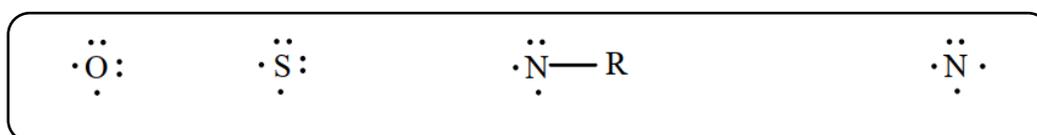


**Figure I.9** : Ligand type X

Il faut noter que dans certains des exemples mentionnés ci-dessus, le centre radicalaire possède également une ou plusieurs paires libres, si bien qu'on aurait pu considérer qu'il s'agissait d'un ligand de type L. L'utilisation d'une paire libre pour former la liaison métal-ligand conduirait toutefois à la formation d'un complexe possédant un électron célibataire sur le ligand ( $L \cdot - -M$ ). Cette structure électronique est moins stable que celle dans laquelle l'électron célibataire et un électron du métal sont utilisés pour former la liaison métal-ligand. Dans ce cas en effet, tous les électrons sont appariés sur le ligand, soit en paire de liaison, soit en paire libre ( $:X- - -M$ ).

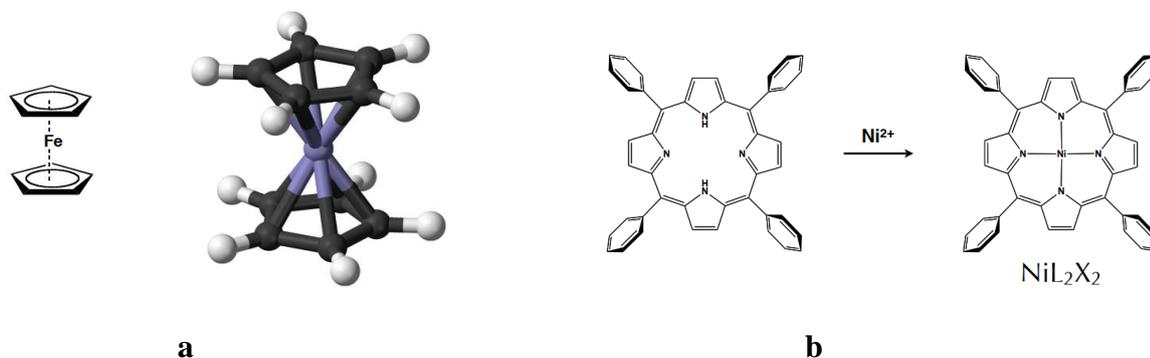
### I.2.2.3 Ligands $L_1X_x$

D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme  $L_1X_x$  lorsqu'ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal,  $\cdot$  paires d'électrons et  $x$  électrons célibataires. À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés.<sup>3</sup> Il s'agit donc d'un ligand de type  $X_2$ , qui pourra se lier à un métal de transition pour former un complexe « oxo ». Il en est de même pour les ligands sulfido (S) et imido (N-R). L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand  $X_3$  conduisant à la formation de complexes « nitrido ». Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.



**Figure I.10** : Ligand type L

- a) Le ferrocène  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$  est un complexe de type  $FeL_4X_2$ .  
 b) Une porphyrine est un ligand de type  $L_2X_2$



**Figure I.11** : (a) complexe de type  $FeL_4X_2$ , (b) un ligand de type  $L_2X_2$ .

### I.2.3 Décompte d'électrons

L'objet de cet titre est d'analyser comment les électrons se répartissent dans le complexe en fonction de la nature du métal et des ligands.

#### I.2.3.1 Nombre total d'électrons

Compte tenu des règles énoncées ci-dessus, chaque ligand pourra être écrit sous la forme  $L_lX_x$ . Le complexe pourra ainsi s'écrire  $[ML_lX_x]^q$ .

Le nombre total d'électrons de valence d'un complexe se calcule de la manière suivante :

$$N_t = m + 2l + x - q \quad (\text{I.3})$$

- ❖  $N_t$  : nombre total d'électrons dans la sphère de coordination du métal
- ❖  $m$  : nombre d'électrons de valence du métal (nb d'e- placés dans les orbitales  $(n+1)s$  et  $nd$ )
- ❖  $l$  : nombre de ligands L
- ❖  $x$  : nombre de ligands X
- ❖  $q$  : charge globale du complexe

**Sachant que :** chaque ligand L apporte deux électrons et chaque ligand X un seul

#### I.2.3.2 Le nombre d'oxydation

Celui-ci est évident quand le complexe contient seulement des ligands L ou  $L_n$ , puisque le DO est alors égal à la charge du complexe. Par exemple, dans  $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ , il apparaît clairement que le DO est +2. De même, le DO égal à -2 dans le réactif de collman  $[Fe(CO)_4]^{2-}$ . Cependant, le Do n'apparaît plus aussi facilement quand le complexe contient des ligands X :

$$DO = n_x + q \quad (\text{I.4})$$

### I.2.4 La configuration $d^n$

Une fois les deux électrons de la liaison métal-ligand attribués au ligand, les  $n$  électrons restant sur le métal sont placés dans les orbitales  $d$  du métal (equ I.5). Cette répartition, *a priori* arbitraire, sera justifiée dans le cas d'un complexe octaédrique

$$n = m - x - q \quad (\text{I.5})$$

On définit ainsi la configuration  $d^n$  du métal dans le complexe.

**Tableau I.3** : Exemples de décomptes électroniques

Complexe			m	2l	X	Q	N <sub>it</sub>	NO	d <sup>n</sup>
Fe(CO) <sub>5</sub>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	FeL <sub>5</sub>	8	10	0	0	18	Fe(0)	d <sup>8</sup>
Ir(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)Cl	6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup>	IrL <sub>3</sub> X	9	6	1	0	16	Ir(I)	d <sup>8</sup>
Cr(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	CrL <sub>6</sub>	6	12	0	0	18	Cr(0)	d <sup>6</sup>
Fe(H) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	FeL <sub>4</sub> X <sub>2</sub>	8	8	2	0	18	Fe(II)	d <sup>6</sup>
Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	NiL <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	10	12	0	2	20	Ni(II)	d <sup>8</sup>
Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	NiL <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	10	12	0	2	20	Ni(II)	d <sup>8</sup>

## I.2.5 Coordinence

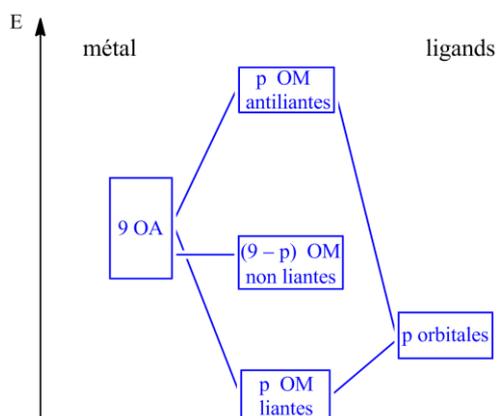
La coordinence (ou coordinance) d'un atome central dans une molécule ou un cristal est le nombre d'atomes, molécules ou ions voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace et reliés à cet atome central. Elle s'appelle aussi le nombre de coordination ou l'indice de coordination. Lorsque l'atome central présente deux liaisons de coordinence, il est dit bicoordonné. Il peut aussi être tricoordonné (trois liaisons), tétracoordonné ou quadricordonné (quatre liaisons), pentacoordonné (cinq liaisons), hexacoordonné (six liaisons)...

**Tableau I.4** : Exemples de coordinence

C			exemple
3	trigonale		
	Forme de T		
4	tétraèdre		
6	octaèdre		

## I.2.6 Règle de 18 électrons

La règle des 18 électrons est essentiellement utilisée dans la chimie des métaux de transition, pour caractériser et prévoir la stabilité des complexes métalliques. La couche de valence d'un métal de transition peut accueillir 18 électrons : 2 dans chacune des cinq orbitales  $d$ , 2 dans les trois orbitales  $p$  et 2 dans l'orbitale  $s$ . Si la règle des dix-huit électrons est souvent vérifiée, elle souffre toutefois de nombreuses exceptions. Il existe des complexes qui ont moins de dix-huit électrons. Par exemple, les complexes  $[M(\text{Lig})_4]$  adoptant une géométrie « plan carré » (quatre ligands aux sommets d'un carré dont le centre est occupé par le métal) ont une configuration électronique  $d^8$  (ex. :  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ ) et sont donc des complexes à seize électrons. Ces complexes à seize électrons sont stables mais souvent réactifs vis-à-vis d'autres molécules car ils tendent à former des complexes à dix-huit électrons, par exemple en fixant d'autres ligands. Diverses interactions s'établissent entre les neuf OA du métal et les  $p$  orbitales des ligands. Si le complexe est stable, c'est qu'il existe  $p$  OM liantes qui, globalement, décrivent les  $p$  liaisons métal-ligand. Tandis que les électrons occupant les OM non liantes ne sont pas utilisés pour former les liaisons métal-ligand. Or, à chaque OM liante correspond sa contrepartie antiliante. Il y a donc nécessairement  $p$  OM liantes et  $p$  OM antiliantes dans le diagramme d'OM du complexe (**Fig I.12**).



**Figure I.12** : Construction qualitative des OM d'un complexe  $MH_p$ .

Le remplissage s'effectue de la façon suivante : les  $p$  orbitales liantes doivent être remplies afin de décrire les  $p$  liaisons entre le métal et les ligands. Le nombre minimal d'électrons dans un complexe  $MH_p$  est donc de  $2p$  électrons. À notre connaissance, il n'existe pas d'exception à cette règle.

## I.3 Théorie des orbitales moléculaires

### I.3.1 Les orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont des expressions mathématiques tridimensionnelles qui décrivent l'emplacement le plus probable d'un électron dans un atome. Les formes et les orientations de ces orbitales atomiques sont toutes différentes. Chaque orbitale peut être identifiée par un numéro qui indique le niveau d'énergie auquel elle est associée, et donc son énergie.

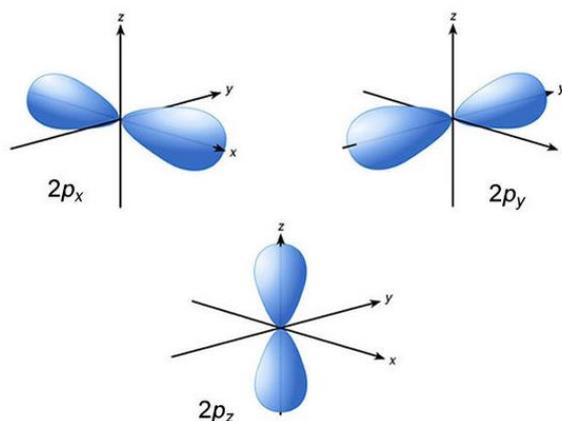
### I.3.2 Représentations des orbitales

Une orbitale **S** a une forme sphérique (**Fig I.13**)



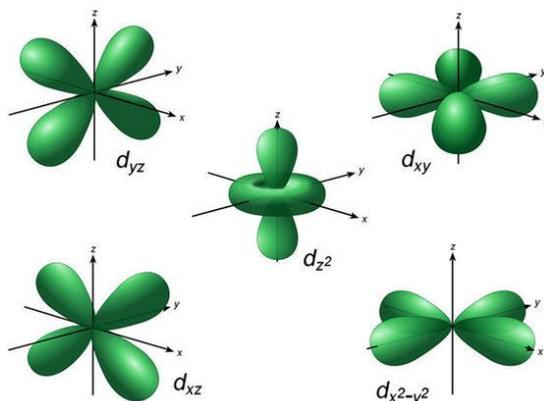
**Figure I.13** : l'orbitale S

Les orbitales atomiques de type **P** (**Fig I.14**) ont des formes plus complexes. Toutes les sous-couches de type **p** peuvent contenir un total de six électrons, car elles sont composées de trois orbitales atomiques et chaque orbitale atomique peut contenir deux électrons. La figure suivante montre la forme des orbitales atomiques  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  qui composent la sous-couche  $2p$ .



**Figure I.14** : Disposition spatiale du trio orbital P

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales  $3d$  sont dégénérés (Fig I.15). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité  $\Delta E$ . Maintenant, si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les 5 orbitales  $d$  du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales  $d$  ne sont donc plus équivalents vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence



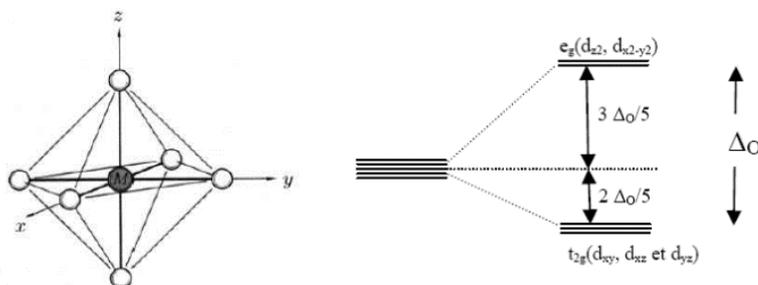
**Figure I.15** : Disposition spatiale des cinq orbitales  $d$ .

### I.3.3 Influence du champ octaédrique $ML_6$ , tétraédrique $ML_4$ et plan carré sur l'orbitale $d$ [7].

En symétrie octaédrique, les cinq orbitales  $d$  se retrouvent dans deux niveaux appelés (Fig I.16) :

$t_{2g}$  niveau triplement dégénéré (niveau inférieur) qui contient les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .

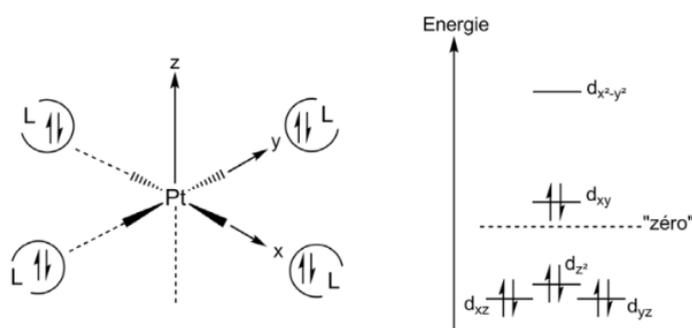
$e_g$  niveau doublement dégénéré (niveau supérieur) qui contient les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$ .



**Figure I.16** : Influence du champ octaédrique  $ML_6$  ( $O_h$ ) sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales  $d$ .

La géométrie plan-carré (Fig I.17) est l'une des plus rencontrées après la géométrie octaédrique. On passe de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré en allongeant ou en comprimant la liaison métal-ligand sur l'axe z.

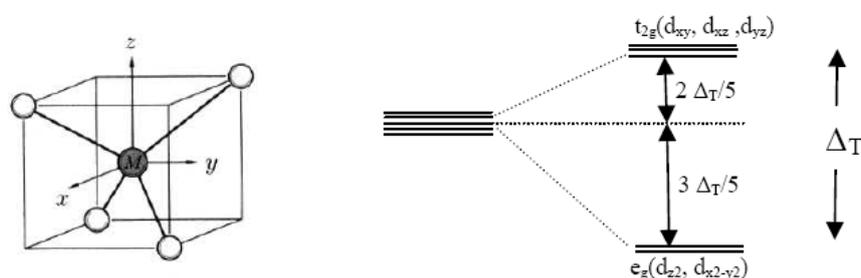
Les orbitales  $d$  dans la géométrie plan-carré se divisent en 4 niveaux d'énergie d'abord  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui ont même énergie, puis  $d_{z^2}$  puis  $d_{xy}$  puis  $d_{x^2-y^2}$ .



**Figure I.17 :** Influence du champ plan-carré  $ML_4$  ( $D_{4h}$ ) sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales  $d$ .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales  $d$  du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ).

Le niveau d'énergie  $e_g$  est inférieur au niveau  $t_{2g}$  puisque les ligands ne pointent pas suivant les axes comme c'est le cas en symétrie octaédrique. Les orbitales déstabilisées sont donc  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  et les orbitales stabilisées sont  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  [8].

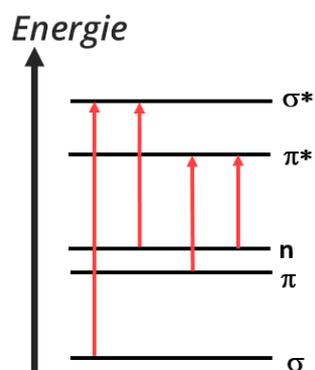


**Figure I.18 :** Influence du champ tétraédrique  $ML_4$  ( $T_d$ ) sur les cinq niveaux d'énergie des orbitales  $d$ .

Le diagramme d'énergie en symétrie tétraédrique est donc l'inverse de celui en symétrie octaédrique.

### I.3.4 Transitions électroniques

Après excitation par une onde électromagnétique, les électrons de valence sont impliqués dans des transitions électroniques (Fig I.19). Seulement **quatre types** de transitions sont permis entre les orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$  et les doublets non liants  $n$  (Fig I.20) [9].



**Figure I.19** : les transitions électroniques permises.

#### I.3.4.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- ❖ n'implique que des liaisons simples (C-H ou C-C par exemple).
- ❖ nécessite beaucoup d'énergie, elle se situe donc dans l'UV.

#### I.3.4.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$

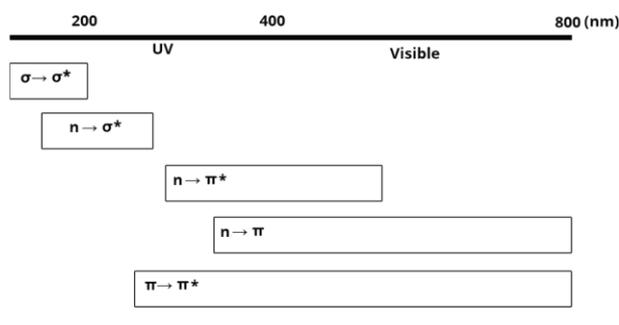
- ❖ présente pour des atomes possédant des électrons non liants (N, O, S....).
- ❖ nécessite beaucoup d'énergie, elle se situe donc entre 150 et 250 nm.

#### I.3.4.3 Transition $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi$

- ❖ présentes pour des atomes possédant des électrons non liants et des fonctions insaturées.
- ❖ il est parfois possible d'observer une transition  $n \rightarrow \pi$  lorsque le niveau du doublet est inférieur à celui de l'orbitale  $\pi$ .
- ❖ ces transitions se situent en général dans le domaine de l'UV.

#### I.3.4.4 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatiques)

- ❖ présentes pour des atomes possédant des fonctions insaturées.
- ❖ se situent dans le domaine UV et visible (200 à 700 nm).



**Figure I.20 :** Diagramme énergétique pour les 4 transitions électroniques permises.

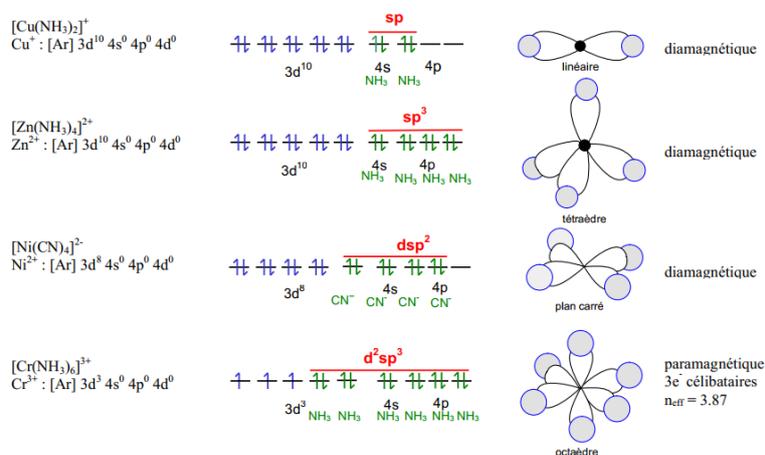
À partir du diagramme d'énergie ci-dessus, vous pouvez facilement identifier quelle transition a le plus d'écart énergétique et nécessite plus d'énergie pour la transition  $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi$ .

### I.3.5 L'hybridation des orbitales atomiques

L'hybridation est la transformation des orbitales de l'atome pour les adapter à une meilleure description de la géométrie moléculaire. L'hybridation consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former des nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes.

Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules (Fig I.21). Les orbitales hybrides ou mixtes ne sont pas des pures orbitales atomique *S* ou *P* (ou *d*) comme dans le cas des atomes isolés, mais elles sont obtenues par recombinaisons pondérées entre orbitales *S,P* et *d*) par activation de l'atome (passage de l'état fondamental à l'état excité).

#### Exemple :



**Figure I.21 :** L'hybridation des orbitales atomiques

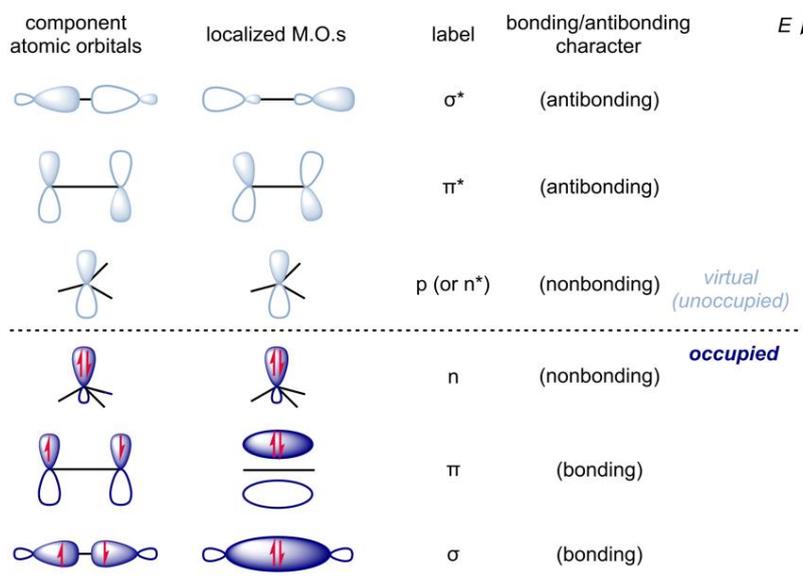
### I.3.6 Orbitales moléculaires (MO)

En chimie quantique, le concept d'orbitale moléculaire repose sur la théorie de l'orbitale moléculaire (théorie OM ou théorie MO pour l'anglais molecular orbital) développée à partir de la fin des années 1920 pour comprendre la formation et la structure des molécules dans le cadre de la théorie quantique.

Construites à partir des orbitales atomiques des électrons de chaque atome constituant la molécule, les orbitales moléculaires décrivent donc les états électroniques au niveau des molécules.

Les liaisons doubles ou triples impliquent deux ou trois paires d'électrons de liaison. Les liaisons simples sont toujours des liaisons sigma  $\sigma$ , mais dans les liaisons multiples, la première liaison est sigma  $\sigma$ , tandis que les deuxièmes ou troisièmes liaisons sont des liaisons  $\pi$ .

Le chevauchement des orbitales  $p$  peut produire  $\pi$  ou sigma  $\sigma$  MOs, comme le montre la Figure I.22. Quand ils se chevauchent bout à bout, ils forment sigma  $\sigma$  orbitales, mais quand ils se chevauchent un côté à l'autre, ils forment des orbitales  $\pi$ .



**Figure I.22** : Orbitales moléculaires localisées.

### I.3.7 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires

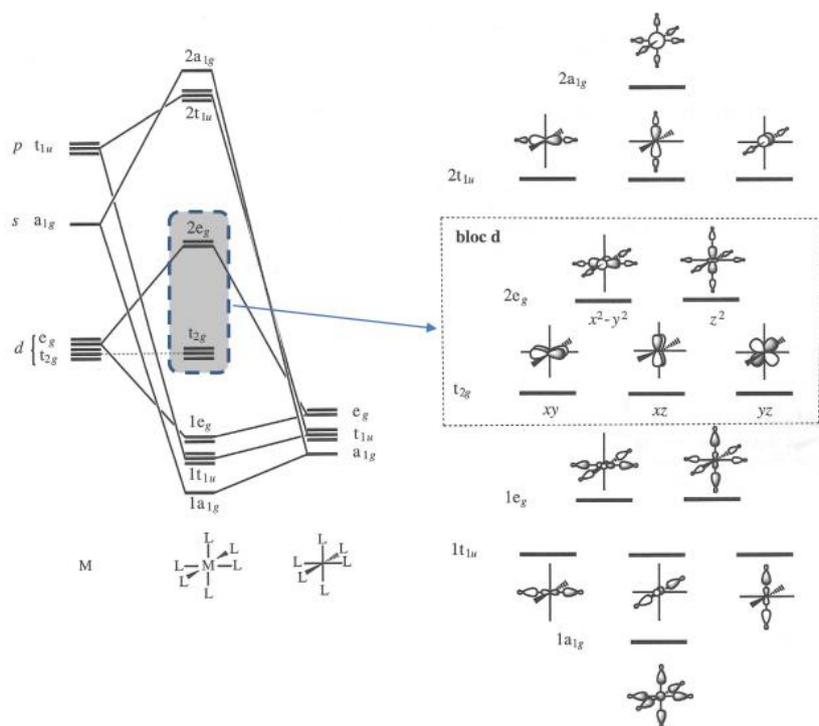
Un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, ou diagramme d'orbitales moléculaires, est un outil qualitatif fondé sur la théorie des orbitales moléculaires et en particulier sur la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Un diagramme d'orbitales moléculaires représente les niveaux d'énergie de ces orbitales moléculaires.

#### I.3.7.1 Représentation du diagramme

L'axe énergétique est vertical, orienté vers le haut. Les niveaux d'énergies des OM sont représentés par de courtes lignes horizontales au centre du diagramme, flanqués de part et d'autre par les niveaux d'énergie des OA combinées. Des lignes, souvent en pointillés, connectent les niveaux d'énergies des OM avec les niveaux d'énergie des OA à partir desquelles elles sont formées. Les orbitales peuvent être représentées schématiquement à côté de leur niveau énergétique.

**Exemple :** Diagramme d'OM de  $ML_6$  (géométrie octaédrique).



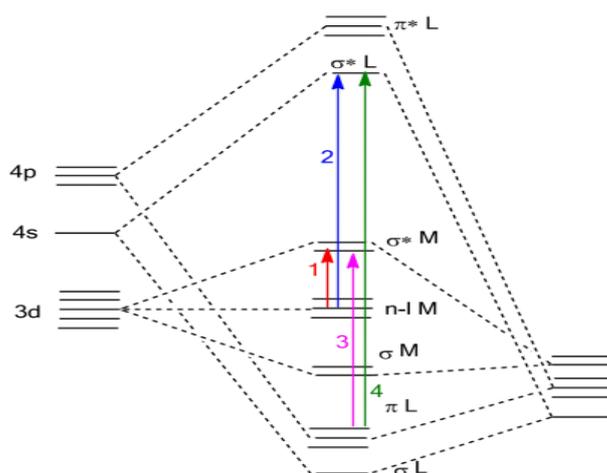
**Figure I.23 :** Le diagramme d'OM d'un complexe  $ML_6$

### I.3.8 Transitions de transfert de charge

Les principales transitions électroniques sont nombreuses selon la nature du transfert de charge (Fig I.24). On cite :

- Une transition centrée sur le métal (« metal centered » **MC**)
- Une transition de transfert de charge du métal au ligand (« metal-to-ligand charge transfer » **MLCT**). Cette transition sera plus probable lorsque le métal est dans un état d'oxydation faible et que le ligand est facilement réduit.
- La transition de transfert de charge de ligand à métal (« ligand-to-metal charge transfer » **LMCT**) Ceux-ci peuvent se produire plus facilement lorsque le métal est dans un état d'oxydation élevé.
- La transition centrée sur les ligands (« ligand centered » **LC**) .
- La transition **MC** est aussi appelée transition ***d-d***, soit entre deux orbitales ***d*** du métal, et est celle de plus basse énergie pour cet exemple [10].

Dans les complexes centrosymétriques, tels que les complexes octaédriques, les transitions ***d-d*** sont interdites. Les complexes tétraédriques ont une couleur un peu plus intense car le mélange des orbitales ***d*** et ***p*** est possible lorsqu'il n'y a pas de centre de symétrie, de sorte que les transitions ne sont pas des transitions ***d-d*** pures. Les transitions ***d-d*** sont majoritairement responsables de la coloration des complexes de métaux de transition, particulièrement pour les composés de configuration électronique ***d*** en géométrie plan-carré [11].



**Figure I.24** : Diagramme approximatif des OM dans un complexe octaédrique avec des liaisons métal-ligand de type  $\sigma$  avec les six ligands  
1- MC, 2- MLCT, 3- LMCT, 4- LC.

## I.4 Généralités sur les complexes étudiés

### I.4.1 Le Complexe du platine

Le platine(II) est un métal de transition de numéro atomique 78 a une Configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$  Il appartient à la colonne 10 et à la 6eme période de bloc *d* du tableau périodique des éléments. Le platine naturel est un mélange de six isotopes, dont cinq stables (192Pt, 194Pt, 195Pt, 196Pt et 198Pt) et un radioactif primordial. Le platine est Plus lourd et plus résistant que l'or, le platine dans des quantités très faibles aide aujourd'hui à la fabrication de médicaments anti-cancéreux et aussi dans la manufacture d'électrodes pour les bougies d'allumage de voitures, capteurs et comme émetteurs pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED), Il est utilisé dans de nombreux domaines. On peut trouver le platine sous sa forme, métallique et dans des complexes organométalliques ou de coordination [12].

Le platine est utilisé dans les complexes de transition en tant que centre métallique entouré de ligands. Ces complexes respectent la règle des 18 électrons (4 électrons du platine et 14 électrons des ligands) et sont stables. On peut également observer le degré d'oxydation +III dans certains complexes voire même plus rarement les degrés d'oxydation (+IV, +V).

La sphère de coordination du cation Pt(II) dans tous les complexes affiche une géométrie carrée-plane.

Les complexes de géométrie plan-carré de configuration électronique d8 sont une classe reconnue de luminophores [13]. Ces complexes montrent un bon rendement quantique de photoluminescence et leurs énergies d'émission peuvent s'étendre sur tout le spectre du visible. Comme la géométrie plan-carré offre de l'espace perpendiculaire au plan  $ML_4$ , l'environnement a un impact plus marqué sur les propriétés de luminescence des composés.

Différentes structures supramoléculaires sont observables pour des composés plan-carrés de platine(II), passant de chaînes simples à des assemblages en trois dimensions [14].

Par exemple, un complexe plan-carré de platine(II) avec des ligands de type terpyridine ne montre pas de luminescence en solution, mais devient émissif une fois autoassemblé en gel.

Plusieurs études ont montré que des interactions entre deux métaux voisins causent une émission vers les plus basses énergies, notamment pour des complexes plan-carrés de platine(II) [14].

## Référence

- [1] : Richard Taillet, Loïc Villain et Pascal Febvre 2013, p. 635 « Spectre ».
- [2] : Richard Taillet, Loïc Villain et Pascal Febvre 2013, p. 634 Fig. 175.
- [3] : Tariq Muneer; *Solar Radiation and Daylight Models*, Routledge, **2007**
- [4] : Challa S.S.R. Kumar, *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials*
- [5] : Lanoë P.-H., thèse de l'Université de Rennes 1, « Ingénierie moléculaire de complexes de platine : application à la détection de cations métalliques par luminescence », 2009, n°4031.
- [6] : « transition element [archive] », *Compendium of Chemical Terminology* [« Gold Book »], IUPAC, 1997, version corrigée en ligne : (2006-), 2<sup>e</sup> éd .
- [7]: J.H. Van Vleck, «Theory of the variation in paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group» *physical Review*, Vol.41, n02, 1932, P.208-215(DOI 10.1103/physRev.41.204).
- [8]: J.H. Van Vleck, « Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group », *Physical Review*, vol. 41, n° 2, 1932, p. 208-215 (DOI 10.1103/PhysRev.41.208)
- [9] : LalDhar Singh Yadav , *Organic Spectroscopy*, Springer Science & Business Media,2013.
- [10] : Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem.Eur. J.* **2007**, *13*, 1231-1239.
- [11]: Francis Rouessac , Annick Rouessac, *ANALYSE CHIMIQUE*, 6<sup>em</sup> édition, Dunod, Paris, **2004**
- [12] : Williams J.A.G. *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 205-268.
- [13]: Yam, V. W. W.; Au, V. K.; Leung, S. Y. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d8 and d10 Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589-7728
- [14]: Aliprandi, A.; Genovese, D.; Mauro, M.; De Cola, L. Recent Advances in Phosphorescent Pt(II) Complexes Featuring Metallophilic Interactions: Properties and Applications. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1152-1169.

## Chapitre II. Méthodes de calcul

### II.1.Introduction

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques d'un système donné, on peut distinguer en générale trois principales approches : la première purement empirique consiste à faire des observations expérimentales et réalisées des mesures pour avoir les valeurs des paramètres qui permettent de décrire les propriétés du système. La seconde semi-empirique consiste à introduire une modélisation théorique mais nécessite des études expérimentales pour ajuster les valeurs des paramètres de la modélisation. La troisième, l'approche *ab-initio*, consiste à partir des premiers principes, i.e les lois fondamentales, et quelques caractéristiques de base définissant le système pour déterminer, expliquer ou prédire ses propriétés.

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un complexe organométallique est un des sujets traditionnels de la physique [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique.

### II.2 L'équation de Schrödinger

En 1925, le physicien autrichien Erwin Schrödinger proposait L'équation de Schrödinger qui est l'équation fondamentale en mécanique quantique [2]. Schrödinger utilisa ces résultats pour établir une équation régissant l'évolution spatiale et temporelle de la fonction d'onde, ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique [3].

La forme générale de cette équation est déterminée par l'équation suivante :

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

Ou :

**E** : est l'énergie totale du système.

**$\Psi$**  sa fonction d'onde (fonction propre).

**$\hat{H}$**  : Son hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 2})$$

Avec

$\hat{T}_N(\mathbf{R}) = - \sum_k \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2$	Energie cinétique de noyaux.
$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$	Energie cinétique des électrons.
$\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$	Potentiel d'interaction noyau- noyau.
$\hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{d_{ik}}$	Potentiel d'interaction noyau-électron.
$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{R_{ij}}$	Potentiel d'interaction électron - électron.

L'équation (II.1) avec  $\hat{H}$  s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons  $N$ , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs  $N$  coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de  $3N$  variables [4]. Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des complexes mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

Trois approximations ont permis de simplifier considérablement ce problème : l'approximation Born-Oppenheimer et l'approximation orbitélaire. Ces deux approximations sont à l'origine des premiers calculs de structure électronique, et l'approximation C.L.A.O (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques, L.C.A.O en anglais). Cette dernière approximation sera illustrée dans la description de la méthode Hartree-Fock.

## II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basée sur le rapport de masse entre le noyau et l'électron. Ce rapport varie pour le noyau le plus léger entre 1836 et 20000 pour le noyau le plus typique [5].

Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons et par conséquent on peut dire que les électrons se déplacent dans le domaine des noyaux fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.

Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau n'est qu'une constante [5.6]. Ainsi, l'hamiltonien complet donné dans l'équation (III.2) se réduit à ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$\vec{H} = \vec{V}_e + \vec{T}_{n-e} + \vec{V}_{e-e} + C \quad (\text{III.3})$$

$$H_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_i}(r_i) = E_{\text{él}} \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_i}(r_i) \quad (\text{III.4})$$

Du moment que le mouvement des noyaux est devenu indépendant de celui des électrons, la fonction d'onde globale du système s'écrit comme un produit des fonctions d'ondes électronique  $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_i}(r_i)$  et celle des noyaux  $\Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_i)$  ( $\Psi_{\text{tot}}^{\vec{R}_i} = \Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_i}(r_i) \times \Psi_{\text{noy}}(\vec{R}_i)$ ). Cette dernière étant indépendante des position  $r_i$  des électrons d'où l'emploi de  $\Psi_{\text{él}}^{\vec{R}_i}(r_i)$  dans l'équation (III.4). L'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  du système est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{él}} + E_{\text{nuc}} \quad \text{tel que.}$$

$$E_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J}$$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ele}} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} \quad (\text{III.5})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est très utile pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes polyatomiques monoélectroniques mais pour un système à plusieurs électrons l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. Pour remédier à ce problème d'autres approximations ont été effectuées comme l'approximation de Hartree et Hartree-fock.

## II.2.2 Approximation de Hartree (Approximation des électrons indépendants)

Dans cette approximation [7], on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [8]. Ainsi, l'équation de Schrödinger à "n" électrons se ramène à "n" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$H_{eff}\Psi(\vec{r}_i) = E\Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{III.6})$$

Tel que

$$H_{eff} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) + \hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{III.7})$$

Où  $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$  représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  et les noyaux de coordonnés  $\vec{R}_j$ .

$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  : est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée  $\vec{r}_i$  plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées  $\vec{r}_j$

$$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^n \int d\vec{r}_i \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.8})$$

La fonction d'onde électronique employé avec ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique, tel que :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.9})$$

L'énergie totale E se compose de deux parties :

La première partie  $E^{(1)}$  est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \quad (\text{III.10})$$

$$E_{ii} = \int \Psi_i(\vec{r}_i) \left( -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad (\text{III.11})$$

La deuxième partie  $E^{(2)}$  de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons  $i$  et  $j$  (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad (\text{III.12})$$

$J_{ij}$  : est appelée l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{III.13})$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles  $\Psi_1^{(1)}(\vec{r})$ ,  $\Psi_2^{(1)}(\vec{r})$ ...  $\Psi_n^{(1)}(\vec{r})$ . On calcule le potentiel effectif  $V_H^{(1)}$ . On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales  $\Psi_1^{(2)}(\vec{r})$ ,  $\Psi_2^{(2)}(\vec{r})$ ...  $\Psi_n^{(2)}(\vec{r})$ , ce qui nous donne un autre potentiel  $V_H^{(2)}$ , et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel  $V_H^{(n)}$  qui est identique au potentiel de l'étape précédente  $V_H^{(n-1)}$ .

L'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, c.à.d. ils sont considérés sans spin, par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock.

### II.2.3 Approximation de Hartree-Fock (Déterminant de Slater)

C'est un déterminant introduit par Slater [9] pour remédier au problème de l'antisymétrie de la fonction d'onde (la fonction d'onde change de signe si on intervertit les électrons  $i$  et  $j$ ) et donc satisfaire le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle interaction électron-électron résultant de l'anti-symétrisations est appelée interaction d'échange. Ce déterminant est appelé déterminant de Slater et s'écrit comme suit :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.14})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\Psi_1(\vec{r}_1) \quad \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)| \quad (\text{III.15})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est un facteur de normalisation.

Fock [10] a employé le déterminant de Slater dans sa méthode, méthode de Hartree-Fock (HF), et qui stipule que pour chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales nanoélectroniques  $\Psi_i(\vec{r}_i)$ , (orthonormées) minimisant l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant  $\Psi_{HF}(\vec{r})$  sous la forme du déterminant de Slater avec un Hamiltonien H comportant quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r})\right) \Psi_{HF}(\vec{r}) = E \Psi_{HF}(\vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

Où  $V_X(\vec{r})$  est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i(\vec{r}_i)\Psi_j(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (\text{III.17})$$

Donc l'énergie totale donnée par la forme suivante [11] :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{III.18})$$

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.19})$$

Où  $K_{ij}$  est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i(\vec{r}_i)\Psi_j(\vec{r}_j)\Psi_j(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{III.20})$$

Les intégrales sont toutes réelles :  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ .

Nous avons la propriété :  $J_{ii} = K_{ii}$ .

Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au principe d'exclusion de Pauli.

Pour la résolution auto-cohérente de l'équation (III.16), on procède de la manière suivante :

- ❖ Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels  $V_H(\vec{r})$  et  $V_X(\vec{r})$ .
- ❖ La résolution de ces équations fournit des nouvelles fonctions mono-électroniques d'où les termes  $V_H(\vec{r})$  et  $V_X(\vec{r})$  sont réévalués.
- ❖ On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne des fonctions monoélectroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas.
- ❖ Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

En examinant attentivement l'Hamiltonien de Hartree-Fock, on peut clairement constater que le potentiel due à la corrélation des électrons n'est pas pris en compte. Même pour des systèmes simples (atomes ou molécules simples), ce terme ne peut être négligé alors qu'en est-il pour les cristaux (un très grand nombre de particules). Par conséquent l'énergie calculée par Hartree Fock est surestimée et donc d'autres approches demeurent encore nécessaires.

#### **II.2.4 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan**

L'approximation LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbitale atomique (A.O.) [12]. Pour cela, on choisit une base d'A.O. En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

C.C.J. Roothaan[13] et G.G.Hall[14] ont proposé en 1951 une méthode de résolution des équations de Hartree-Fock basée sur la théorie des orbitales moléculaires. Cette théorie est de nos jours largement utilisée car elle permet d'obtenir les équations d'Hartree-Fock sous forme matricielle ce qui va faciliter leur résolution. Elle est basée sur l'approximation *LCAO* (Linear Combination of Atomic Orbital), qui consiste à exprimer chaque orbitale  $\Psi_i$  comme une combinaison linéaire de  $m$  orbitales atomiques :

$$\Psi_a(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu a} \Phi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.21})$$

Où  $c_{\mu a}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires et  $\Phi_{\mu}$  est l'ensemble d'orbitales atomiques servant comme base pour le développement de l'orbitale moléculaire  $\Psi(r)$ .

De façon plus imagée, dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires les atomes gardent partiellement leur identité.

Chaque fonction  $\Phi_{\mu}$  correspond à une orbitales atomique, solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné, et centrée sur cet atome. Il faut rappeler quand même qu'il s'agit d'une approximation du fait que la base de fonction ( $r^{\rightarrow}i$ ) est finie, alors qu'une expression exacte des orbitales  $\Psi(r^{\rightarrow}i)$  demanderait d'avoir  $m \rightarrow \infty$ . L'équation (II.21) devient :

$$\hat{f}_i(\vec{r}_i) \sum_{\mu=1}^L c_{\mu a} \Phi_{\mu}(\vec{r}_i) = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^L c_{\mu a} \Phi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.22})$$

On va multiplier maintenant par  $\Phi_{\mu}^* \vec{r}_i$  et intégrer par rapport à  $d\vec{r}_i$ . Les différents éléments matriciels suivants peuvent alors être introduits :

- ❖ la matrice de recouvrement  $S_{\mu\nu}$  représentant le recouvrement entre chaque orbitale :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \Phi_{\nu}(\vec{r}_i) d(\vec{r}_i) \quad \text{avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, \dots, K \quad (\text{II.23})$$

- ❖ la matrice de Fock  $F_{\mu\nu}$  représentant l'effet moyen du champ créé par tous les électrons sur chaque orbitale :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(\vec{r}_i) \hat{f}_i \Phi_{\nu}(\vec{r}_i) d(\vec{r}_i) \quad \text{avec } \mu \text{ et } \nu = 1, \dots, \dots, K \quad (\text{II.24})$$

Nous obtenons finalement les équations de Roothaan-Hall :

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (\text{II.25})$$

Ou plus simplement sous forme matricielle :

$$FC = SC_{\epsilon} \quad (\text{II.26})$$

C étant la matrice des coefficients.

Cette équation se résout de manière itérative à partir d'un jeu de coefficients d'essai. Les équations aux valeurs propres, alors résolues itérativement, donnent à la fois les énergies  $\epsilon_i$  et un nouveau jeu amélioré d'orbitales moléculaires. Une nouvelle itération peut alors commencer.

Le processus s'achève lorsque le critère de convergence (variation des énergies des différentes itérations inférieures à une certaine limite) est atteint. Cette procédure itérative porte le nom de procédure SCF, pour Self Consistent Field (méthode du champ autocohérent).

### II.3 Les bases d'orbitales atomiques

La méthode CLOA exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaires d'orbitales centrées sur chaque noyau, bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes. Il existe quatre types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- ❖ Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitals [15]. Les orbitales de type Slater, en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$X_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (II.27)$$

- ❖ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitals [16]. Les programmes ab-initio de chimie quantique (Gaussian par exemple), utilisent les fonctions gaussiennes (GTOs) proposées par Boys [17]. Les orbitales de type gaussiennes sont de la forme :

$$g(\alpha, \vec{r}) = c X^n y^l z^m e^{-\alpha r^2} \quad (II.28)$$

- ❖ Les fonctions de base numérique.
- ❖ Les ondes planes.

où N est un facteur de normalisation  $\chi$  est l'exposant orbitalaire, n,l,m sont les nombres quantiques et  $Y_{lm}$  est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Cependant, dans ce type de fonctions, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On les remplace donc généralement par des orbitales de type gaussien peuvent être formulées comme suit :

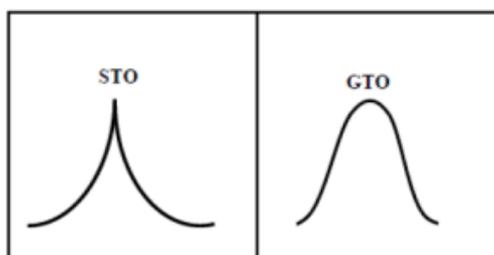
$$X_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_A) = P(\vec{r} - \vec{R}_A) \sum d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\vec{r} - \vec{R}_A|) \quad (II.29)$$

Où  $g_p$  et  $p(\vec{r})$  sont définies par :

$$g_p(\alpha, \vec{r}) = e^{-\alpha r^2}$$

$$p(\vec{r}) = C x^n y^m z^l$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position  $\vec{R}_A$ , elle possède une certaine ressemblance avec les orbitaux atomiques correspondants aux solutions des équations HF pour les atomes isolés. La partie angulaire ( $p(\vec{r})$ ) de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. En fonction du degré de ce polynôme 0,1,2,3,..., il sera possible de définir des gaussiennes de type s, p, d, etc. La partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, gp. Les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO (les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients  $d_{p\mu}$  et les exposants  $\alpha_{p\mu}$  de la contraction) sont fixés et définissent la base de travail.



**Figure II.1** : Comparaison entre une STO et une GTO.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant - qui sont diffuses - ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [18].

En pratique, les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater, On parle alors de base STO- 3G, orbitales de Slater « approximées » par 3 gaussiennes.

On peut ainsi définir les bases suivantes :

- ❖ □ La base single- $\xi$  ou SZ dans le cas d'une seule contraction.
- ❖ □ La base double- $\xi$  ou SZ dans le cas de 2 contractions.
- ❖ □ La base triple- $\xi$  ou SZ dans le cas de 3 contractions.
- ❖ □ etc...

### II.3.1 Les orbitales de valence

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

la démultiplication de la couche de valence, ou multiple zêta de valence (ou, en anglais split valence). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitales s de valence,  $2s$  et  $2s'$  et six orbitales p,  $2p$  et  $2p'$ . Les bases usuelles de bonne qualité sont doubles zêta (DZ) ou triple zêta (TZ). L'ajout d'orbitales de polarisation. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de l supérieur : orbitales p, d ...pour H, d, f, g ...pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale  $1s$ , aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales p, on peut particulariser une direction, et avec un mélange sp, une direction et un sens, et ainsi de suite avec les hybrides sd, spd etc.

### II.3.2 Les orbitales diffuse

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des orbitales diffuses, c'est-à-dire d'exposant à faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals) ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble s et p est en général suffisant.

## II.4 Une méthode ab initio ou semi-empirique ?

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont considérées à l'heure comme une théorie ab initio par la plupart des scientifiques. En effet, les théorèmes de Hohenberg et Khon ainsi que le développement amenant aux équations monoélectroniques de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à d'éventuelles approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation apparaissant dans les équations rend toutes résolutions exactes impossibles, sa forme analytique étant inconnue. Comme décrit plus haut, il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle soit en formulant une forme mathématique approchée de la fonctionnelle ou bien en fittant un certain

nombre de données expérimentales. Cette approche est typique des méthodes semi-empiriques et la méthode DFT pourrait donc tout aussi bien être classée dans cette catégorie.

L'énergie totale en DFT est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde. Il est sans doute plus pertinent de considérer la méthode DFT comme une classe à part dans les méthodes numériques de chimie quantique.

## II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures électroniques et propriétés des matériaux et systèmes physico-chimiques de tout genre en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique et de l'électromagnétisme et connaissant quelques paramètres comme les numéros atomiques des atomes constitutifs [19]. Les mises en pratique des méthodes ab-initio, comme celles basées sur la DFT, nécessitent en général des méthodes numériques avec des ressources informatiques adéquates. Ces méthodes peuvent donc être considérées comme étant dans le cadre de la physique numérique.

La DFT est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [20], suivi de celui de Kohn et Sham W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [21]. La DFT permet d'aborder le problème de la structure électronique des systèmes ions-négatons en utilisant comme principale quantité de base la densité électronique [22].

### II.5.1 Densité électronique

Les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

$\rho(\mathbf{r})$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $dt$  défini par  $\mathbf{r}$ .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que  $\rho(\mathbf{r})$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées.

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT.

## II.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [19].

### II.5.2.1 Premier Théorème

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $n_0(\mathbf{r})$  de la particule dans son état fondamental.

Le Premier Théorème HK peut se démontrer très simplement en utilisant un raisonnement par l'absurde. Supposons qu'il puisse exister deux potentiels externes différents  $V_{ext}^1(\mathbf{r})$  et  $V_{ext}^2(\mathbf{r})$  (par différent, on entend autrement que par une constante additive) associés à la densité de l'état fondamental  $n(\mathbf{r})$ . Ces deux potentiels vont conduire à deux hamiltoniens

différents  $H^{(1)}$  et  $H^{(2)}$  dont les fonctions d'ondes  $|\Psi^{(1)}\rangle$  et  $|\Psi^{(2)}\rangle$  décrivant l'état fondamental sont différentes. Comme  $|\Psi^{(2)}\rangle$  ne décrit par l'état fondamental de  $H^{(1)}$  on peut donc écrire que :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (II.30)$$

Cette inégalité stricte est valable si l'état fondamental est non dégénéré ce qui est supposé dans le cas de l'approche de HK. Le dernier terme de l'expression précédente peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int [V_{ext}^1(\mathbf{r}) - V_{ext}^2(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (II.31) \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^1(\mathbf{r}) - V_{ext}^2(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (II.32)$$

Il va également de soi que le même raisonnement peut être réalisé en considérant  $E^{(2)}$  à la place de  $E^{(1)}$ . On obtient alors la même équation que précédemment, les symboles (1) et (2) étant inversés :

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^2(\mathbf{r}) - V_{ext}^1(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (II.33)$$

On additionnant membre à membre ces deux dernières équations, on obtient l'égalité contradictoire suivante :

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (II.34)$$

L'hypothèse de départ est donc fautive il ne peut exister deux potentiels externes différant par plus d'une constante conduisant à la même densité d'un état fondamental non dégénéré. Ceci achève la démonstration.

Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Khom. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la

résolution traditionnelle de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée. Le premier théorème HK, représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(\mathbf{r}) \leftarrow n_0(\mathbf{r}) & & \\
 \Downarrow & \Uparrow & \\
 \Psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi_0(\mathbf{r}) & & 
 \end{array}$$

### II.5.2.2 Second Théorème

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[n]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Pour chaque  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n(\vec{r})$ , qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental.

Toutes les propriétés du système étant définies par la connaissance de la densité  $n(\vec{r})$ , elles peuvent donc être décrites comme des fonctionnelles de la densité. L'énergie totale peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}
 E_{HK}[n] &= T[n] + U[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + E_{II} \\
 &= F_{HK}[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + E_{II} \quad (II.35)
 \end{aligned}$$

Où  $E_{II}$  exprime l'énergie d'interaction entre les noyaux atomiques tandis que la fonctionnelle  $F_{HK}[n]$  inclut toutes les contributions électroniques (énergies cinétique et potentielle). Cette fonctionnelle étant la même pour tout système électronique (et indépendante du potentiel externe), elle est appelée fonctionnelle universelle

$$F_{HK}[n] = T[n] + U[n]$$

Considérons à présent un système ayant une densité à l'état fondamental noté  $n^{(1)}$  et qui correspond à un potentiel externe  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ . La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est égale à la valeur obtenue pour l'hamiltonien de l'état fondamental associé à la fonction d'onde  $\Psi^{(1)}$ :

$$E^{(1)} = F_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (II.36)$$

Si nous considérons à présent une densité différente  $n^{(2)}$  qui correspond nécessairement à une fonction d'onde  $\Psi^{(2)}$  différente de  $\Psi^{(1)}$ . On constate de manière immédiate que l'énergie  $E^{(2)}$  caractérisant cet état est plus élevée que  $E^{(1)}$  (l'état 1 est l'état fondamental et est unique par hypothèse).

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (II.37)$$

Par conséquent, la valeur de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn évaluée pour la densité de l'état fondamental  $n_0$  est forcément moindre que la valeur obtenue avec n'importe quelle autre densité  $n$ . De ce fait on peut en déduire que, si la fonctionnelle universelle  $F_{HK}[n]$  est connue, la minimisation de l'énergie totale par une variation de la fonction densité va nous conduire à la densité (et donc l'énergie) de l'état fondamental.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $F[n]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T[n]$ . En effet, il n'est pas possible, pour un système de  $N$  électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

### II.5.3 Kohn et Sham

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 une équation qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [23].

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int V(r)n(r)d_r \quad (II.38)$$

Par l'expression suivante :

$$E_s[n] = T_n[n] + V_s \quad (II.39)$$

Où  $T_n[n]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $V_s[n]$  le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique  $n_s(r)$  est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe  $V_s[n]$  est défini comme :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (II.40)$$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique suite à l'équation de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (II.41)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\bar{n}(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.42)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n_s(\vec{r})] \quad (II.43)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elle-même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou méthode du champ auto-cohérent): en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule *en boucle* les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

## II.6 La méthode du champ auto-cohérent (SCF)

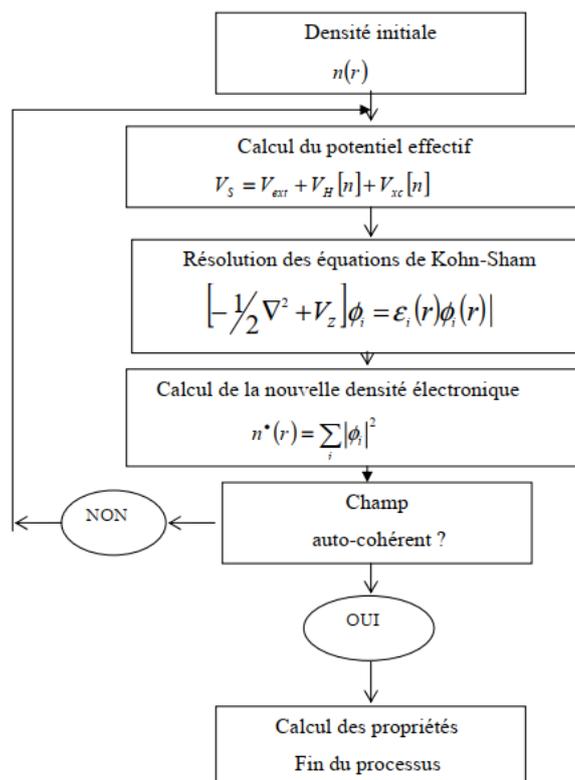
La DFT étant une méthode variationnelle, les équations de Kohn et Sham sont résolues en pratique en utilisant la méthode du champ auto-cohérent, ou self-consistent field (SCF).

La procédure de calcul commence par l'obtention d'une densité initiale notée  $\rho_0$ , calculée communément par l'intermédiaire de la fonctionnelle de Harris [24]. Cette dernière permet d'approximer l'énergie DFT de manière non variationnelle et donc de calculer la densité électronique initiale [25].

L'équation de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II. 44})$$

Qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle recense ainsi trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT. L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres  $\varepsilon_i$  obtenues après résolution. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres. Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations ; il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs (c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel).



**Fig. II.2** : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

## II.6.1 Pseudo-potentiels

Même en considérant toutes les approximations des sections précédentes, il apparaît que le nombre d'ondes planes nécessaires à un calcul qui prenne en compte tous les électrons est très élevé. Pour contourner ce problème, les programmes usuels de chimie quantique, utilisent des pseudo-potentiels.

Ils sont construits dans l'optique de reproduire les propriétés physico-chimiques des électrons de valence, de sorte que l'on puisse ne pas intégrer dans le calcul les électrons de cœur. Pour la chimie, se sont dans la plupart de cas les électrons de valence qui interviennent. Mais dès que ceux-ci sont affectés par les électrons de cœur, alors ils ne peuvent être bien décrits qui si le potentiel qu'ils subissent tient compte de l'effet des électrons de cœur.

En pratique, les pseudo-potentiels sont tels que les «pseudo-fonctions» d'onde ont les bonnes propriétés au-delà d'un certain rayon de coupure. Pour des valeurs moindres, le pseudo-potentiel est tel que la fonction d'onde a une forme lisse plutôt qu'une forme plus difficile à calculer

Jusqu'ici, la DFT apparaît comme une méthode exacte. Mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, nous avons besoin d'une formulation de  $E_{xc}(\rho)$  et pour cela, nous sommes obligé de passer par une approximation.

Trois générations de fonctionnelles existent pour l'approximation de ce terme : les Approximations de la Densité Locale (LDA), les Approximations du Gradient Généralisé (GGA) et les Fonctionnelles Hybrides [26].

## II.6.2 LDA ou approximation de la densité locale [27]

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}[\mathbf{n}] = \int \mathbf{n}(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\mathbf{n}] d\mathbf{r} \quad (II.45)$$

Où  $\epsilon_{xc}[n]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron. La fonction  $\epsilon_{xc}[n]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $\epsilon_x[n]$  et de corrélation  $\epsilon_c[n]$  :

$$\epsilon_{xc}[\mathbf{n}] = \epsilon_x[\mathbf{n}] + \epsilon_c[\mathbf{n}] \quad (II.46)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [28].

$$-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \mathbf{n}(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (II.47)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour local spin density approximation).

Cette approche fut initialement proposée par John C. Slater et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \cdot \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \mathbf{n}_\alpha(\vec{r})^{4/3} \mathbf{n}_\beta(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (II.48)$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins up et down.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établi par Ceperley et Alder dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist, Perdew-Zunger ou Volko-Wilkes-Nusair.

Dans l'approximation LDA (ou LSDA), le potentiel de corrélation est défini par :

$$V_s(\mathbf{r}_s) = \epsilon_c(\mathbf{r}_s) - \frac{\mathbf{r}_s}{3} \frac{d \epsilon_c(\mathbf{r}_s)}{d \mathbf{r}_s} \quad (II.49)$$

Où  $\epsilon_c(r_s)$  est l'énergie de corrélation et  $r_s$  un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité  $n$ .

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$$

Forme de Hedin-Lundqvist

$$\epsilon_c(r_s)^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \left[ \left(1 + x^3\right) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 + \frac{1}{3} \right] \quad (II.50)$$

Où  $A = 21$ ,  $C = 0.045$  et  $X = r_s/A$

$$V_c(r_s)^{HL} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left[1 + \frac{1}{x}\right] \quad (II.51)$$

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, in fine d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

### II.6.3 Introduction du terme de spin (LSDA)

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

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(\rho \downarrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (II.52)$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire des systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient aussi bien aux systèmes dont la variation de la densité électronique est lente qu'aux systèmes dont la densité varie rapidement, ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA. Cependant, elle aussi surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants [29].

## II.6.4 GGA ou approximation des gradients généralisée

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{n}_\beta] = \int \mathbf{n}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\mathbf{n}_\alpha, \mathbf{n}_\beta, \nabla \mathbf{n}_\alpha, \nabla \mathbf{n}_\beta] d^3r \quad (II. 53)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88)[30], PW (Perdew-Wang) ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [31-32]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88), P (Perdew86)[33] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[34] sont construites de cette manière.

Dans l'approximation GGA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$E_x^{GGA}[\mathbf{n}] = \int \mathbf{n}(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] f(\zeta) d^3r \quad (II. 54)$$

Où  $\varepsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons et  $f(\zeta)$  un facteur d'amélioration (en anglais enhancement factor) avec  $\zeta$  la variable sans dimension :

$$\zeta = \frac{|\nabla \mathbf{n}|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 \mathbf{n}^{5/3}}$$

## II.6.5 Les fonctionnels hybrides

Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Axel Becke, utilisé au sein de la (DFT) [35]. La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche (soit issue de méthodes ab-initio, soit (semi-)empirique) [36]. Se basant sur un schéma simple d'amélioration, elles sont considérées comme « les fonctionnelles les plus précises disponibles tant que l'énergie est à prendre en compte et la méthode de prédilection de la communauté des chimistes.

Les fonctionnels hybrides visent à corriger l'erreur de self-interaction (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. Ces deux dernières conduisent à une délocalisation électronique trop importante, et donc à la mauvaise représentation des propriétés de certains matériaux comme les oxydes de transition. La construction des fonctionnels hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange ( $E_x$ ) est plus importante que celle de corrélation ( $E_c$ ), avec :  $E_x \approx 10\% E_c$  (l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}$ , est égale à  $E_x + E_c$ ). La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode HF à une sous-estimation, alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange HF.

La première fonctionnelle hybride proposée en se basant sur ces considérations est la fonctionnelle *HH* (pour half and half), avec :

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_x^{HF} + E_c^{DFT}) \quad (II.55)$$

où  $E_c^{DFT}$  indique l'énergie de corrélation obtenue par une fonctionnelle « classique » de la DFT (c'est-à-dire LDA ou GGA).

La fonctionnelle que nous avons employée dans nos calculs pour l'optimisation de la structure est la fonctionnelle hybride **B3PW91** couramment utilisée dans la littérature.

A. Becke proposé une fonctionnelle hybride paramétrée contenant des éléments de fonctionnelles « classiques », dont l'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + \alpha_0(E_x^{exact} - E_x^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_x^{B88} + \alpha_c \nabla E_c^{PW91} \quad (II.56)$$

Dans cette expression :

- ❖  $E_{xc}^{LSDA}$  est l'approximation de densité de spin locale (LSDA) dont la partie de corrélation est celle proposée par J.P. Perdew et Y. Wang.
- ❖  $E_x^{exact}$  l'énergie d'échange exact.
- ❖  $E_x^{LSDA}$  la correction de gradient pour l'échange à la LSDA proposée par A. Becke en 1988.
- ❖  $\nabla E_c^{PW91}$  la correction de gradient pour la corrélation de J.P. Perdew et Y. Wang de 1991.
- ❖  $\alpha_0, \alpha_x$  et  $\alpha_c$  sont ajustés sur la base G1 par une méthode des moindres carrés. Leurs valeurs sont, respectivement de 0,20, 0,72 et 0,81. Ce fonctionnel hybride, nommée B3PW91, permet d'améliorer les résultats obtenus dans le test G2 par rapport à la fonctionnelle hybride HH.

## II.7 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [37] [38] [39]

TD-DFT est une extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et les fondements conceptuels et informatiques sont analogues - pour montrer que la fonction d'onde (dépendante du temps) est équivalente à la densité électronique (dépendante du temps), puis dériver le potentiel effectif d'un système fictif sans interaction qui renvoie la même densité que tout système en interaction donné.

L'effet de tels champs sur les molécules et les solides peut être étudié avec TD-DFT pour extraire des caractéristiques telles que les énergies d'excitation, les propriétés de réponse dépendantes de la fréquence et les spectres de photoabsorption. La question de la construction d'un tel système est plus complexe pour TD-DFT, notamment parce que le potentiel effectif dépendant du temps à un instant donné dépend de la valeur de la densité à tous les instants précédents. Par conséquent, le développement d'approximations dépendantes du temps pour la mise en œuvre de TD-DFT est en retard sur celui de DFT.

### II.7.1 Hamiltonien de Schrödinger dépendant du temps

Le formalisme de l'équation fondamentale de la théorie quantique (équation de Schrödinger) d'un système moléculaire soumis à une perturbation externe dépendante du temps est donnée par :

$$H_M \Psi_M(\vec{r}_l, t) = -i\hbar \frac{d\Psi_M(\vec{r}_l, t)}{dt} \quad (II. 57)$$

Pour cette relation, celle le champ de perturbation est dépendant du temps, alors l'hamiltonien du système moléculaire est donné par :

$$H_M = T_e + V_{per}(t) + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (II. 58)$$

Et comme le potentiel externe est défini comme le potentiel qui est généré par tous les composants extérieurs de la densité électronique du système chimique et influencé sur les électrons de ce système considéré, alors l'Hamiltonien moléculaire prend la forme suivante :

$$H_M = T_e + V_{ee} + V_{ext}(r, t) \quad (II. 59)$$

Dans ce cas, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps est possible que pour des cas très particuliers ou l'opérateur hamiltonien est assez simple (on

parle ici sur un temps de perturbation suffisamment petit), le mieux est donc d'utiliser la résolution numérique. Pour cela, l'utilisation des extensions des approximations de la mécanique quantique a été la solution optimale pour traiter les modifications apportées par les perturbations externes dépendantes du temps des systèmes moléculaires. Et comme une suite à la DFT qui ne détermine que l'énergie de l'état fondamental, la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [40] sera discutée en raison de leur utilité pour traiter même les états énergétiques excités.

### II.7.2 Equations de Kohn-Sham dépendant du temps

De la même manière que l'approche de Kohn et Sham dans le cas stationnaire, les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps [40] ont été simplifiées la complexité de l'Hamiltonien moléculaire. Cela par l'intermédiaire d'un système effectif soumis à une perturbation externe dépendante du temps. Cette hypothèse de type Kohn et Sham a été suggérée par Runge et Gross pour trouver une solution lorsque le système considéré est dans un état excité. Et donc, l'énergie totale d'un système excité est donnée par l'expression de Kohn et Sham dépendante du temps :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r}, t)] = T_{eff}[\rho(\vec{r}, t)] + J[\rho(\vec{r}, t)] + E_{xc}[\rho(\vec{r}, t)] + \int v_{ext}(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}, t) d\mathbf{r} \quad (II.60)$$

### II.7.3 Transitions électroniques

La mécanique quantique nous enseigne que l'énergie des molécules est généralement quantifiée, ce qui suppose l'existence de niveaux séparés en énergie les uns des autres. La caractérisation d'une transition entre deux niveaux est donc constituée de deux parties distinctes : (i) l'écart énergétique entre ces deux niveaux, donnée par la relation de PlanckEinstein  $\Delta E = h\nu$  ; (ii) l'intensité de la transition laquelle dépend des fonctions d'onde impliquées dans la transition. Ce dernier point est fondamental à la compréhension des systèmes à l'étude [41].

## II.8 Le modèle de solvation « polarizable continuum model » (PCM)

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un challenge dans la chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieure. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théorique est donc celui de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

Tomasi et Persico [42] ont proposé de diviser les différentes approches possibles du traitement des effets de solvant en quatre catégories :

- ❖ Equation d'état virielle, fonctions de corrélation.
- ❖ Simulation de type Monte Carlo ou dynamique moléculaire.
- ❖ Traitements de type continuum.
- ❖ Traitements moléculaires.

Le modèle PCM apparaît attractif pour représenter les effets de solvation, en raison du temps de calcul réduit pour simuler une molécule en solution. Un autre avantage est que le modèle de continuum est une approche systématique où il ne faut pas construire les couches de solvation pour chaque système étudié.

## Références

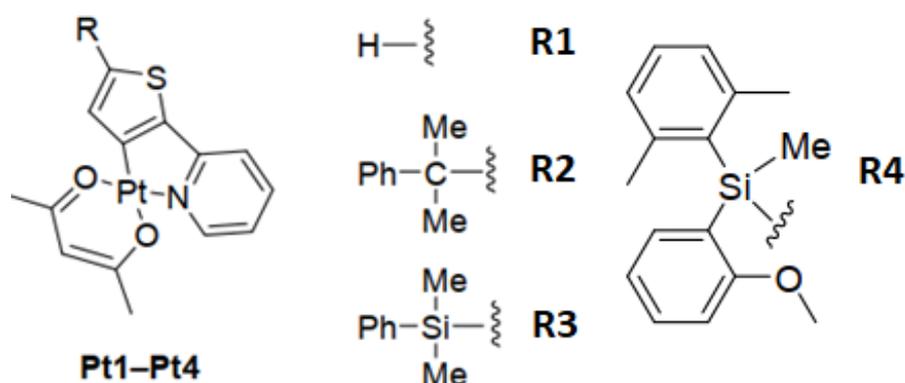
- [1]: K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 15 (1993).
- [2]. E. Schrödinger, *Annal. Phys.* 79, 489, (1926).
- [3]. E. Schrödinger, *Annal. Phys.* 81, 109, (1926).
- [4]. E. Schrödinger, *Annal. Phys. Rev.* 28, 1049, (1926).
- [5]: M. Born, Oppenheimer J R, *Ann. d. Physik*, 84 (1927) 457-484.
- [6]: W. Koch, Max C. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”. Second Edition, (2001), ISBNs: 3-527-30372-3.
- [7]: D. Hartree R. *Proc. Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [8]: M.Guymont, “Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie”, (2003), ISBN : 978-2-7011-3631-8.
- [9]: T.Tsuneda, “Density Functional Theory in Quantum Chemistry”, First Edition, (2014), ISBN: 978-4-431-54824-9.
- [10]: V.Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148.
- [11]: G.Robert. Parr, Yang Weitao, “Density-functional theory of atoms and molecules”, (1989), ISBN: 0-19-504279-4.
- [12]: (a) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 186. (b) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1928**, 32, 761. (c) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.* **1929**, 33, 730
- [13]: Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69
- [14]: P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas , *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, B864- B871, 1964.
- [15]: J.Slater , C., *Phys. Rev.* 57, 57, (1930).
- [16]: S.Boys. F., *Proc. Roy. Soc. (London)* A200, 542, (1950).
- [17]: S. F. Boys, *Proc.Roy.Soc.*, (London) (1950) **A200**, 542-554
- [18] : E.Clementi, *IBM J. Res et Dev.* 9, 2, (1965).
- [19] : X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F.Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan., First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. *Computational Materials Science* 25, 478-492 (2002).
- [20]: P. Hohenberg and Kohn. W., *Phys. Rev.*, 136, (1964), B846.
- [21] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys* 71,1253, October 1999.

- [22] : S.Blackburn, Analyse des propriétés électroniques de supraconducteurs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Thèse, Université de Montréal, 2013.
- [23]: Kohn. W. and Sham. L.J., Phys. Rev., 140, (1965), 1133.
- [24]: M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76, 6062, (1979).
- [25]: M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200, (1982).
- [26]: W. Kohn, Review of Modern Physics. (1998) **71(5)**, 1253-1266.
- [27]: B. G. Johnson, P. M. W. Gill, et J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98, 5612, (1993).
- [28]: L. Richard Martin, *op. cit.*, p 120.
- [29] : D.Berbouche, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives. Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2014).
- [30]: A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098, **1988**.
- [31]: J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 1986.
- [32]: J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, 45, 13244, **1992**.
- [33]: J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822, *ibid*, 34, 7406, **1986**.
- [34]: J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865, **1996**.
- [35]: A. Becke. D. Journal of Chemical Physics, 98, (1993), 5648-5652.
- [36]: A.Becke .D, J. Chem. Phys. 98, (1993), 1372.
- [37]: M. Casida, Recent Advances in Density Functionnal Teory I, p 155, publication de Delano P. World Scientific, Singapore, (1995).
- [38]: B. M. Deb and S. K. Ghosh, J. Chem. Phys. 77, 342, (1982).
- [39]: E. K. U. Gross and W. Kohn, *adv. Quant. Chem.* 21, 255, (1990).
- [40]: C. A. Ullrich, Time-Dependent Density-Functional Theory-Concepts and Applications, Oxford University Press, New York, 2012.
- [41] : S.Zeroual, Etude théorique des complexes organométalliques à base de Ru (II) et Os(II), Université hadj lakhdar, batna, 2012.
- [42] : Peuckert, J. Phys. C 11, 4945, (1978).

## Partie 1 : Etude des complexes de Pt(II) cyclométallisés de type (thpy)Pt(acac)

### III.1 Détails des calculs

À partir des géométries expérimentales (rayons X), les quatre complexes organométallique (**Pt-1**) (thpy)Pt(acac), (**Pt-2**) (R-thpy)Pt(acac), (**Pt-3**) (R'-thpy)Pt(acac) et (**Pt-4**) (R''-(thpy)Pt(acac), avec thpy = (2-(2 thienyl)pyridine), acac = acetylacetonate, R<sub>2</sub> = (2-phenylpropan-2-yl), R<sub>3</sub> = (dimethyl(phenyl)silyl) and R<sub>4</sub> = ((2,6-dimethylphenyl)(2-methoxyphenyl)(methyl)silyl) [1] ont été optimisés en présence du solvant chloroforme avec la fonctionnelle hybride B3PW91 [2-5].



**Figure III.1** : Structures des complexes étudiés.

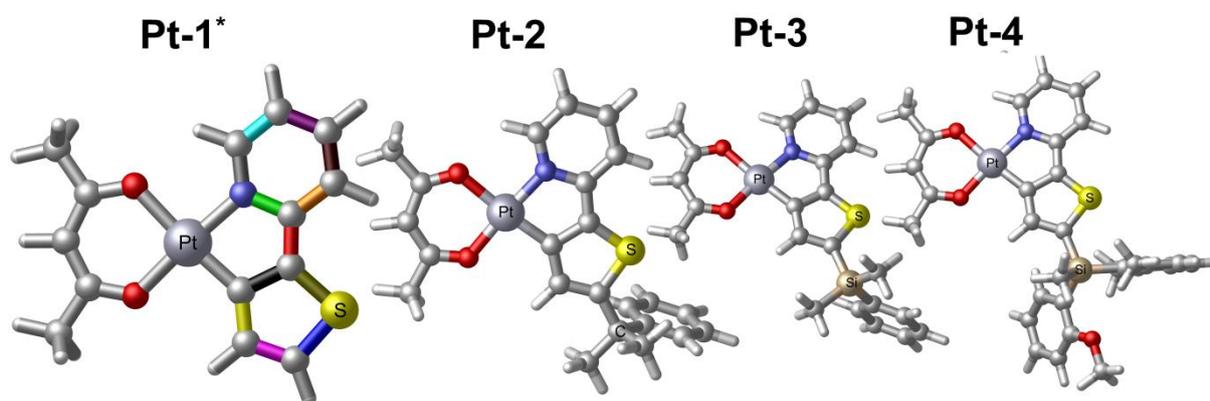
la base LANL2DZ [6,7] a été utilisée pour tous les atomes, augmentée avec des fonctions de polarisation *d* sur C(0,587), N(0,736), S(0,496) et O(0,961), et augmentée avec les fonctions de polarisation *f* sur Pt( 0,993). Le pseudo-potential LANL2DZ a été utilisé pour décrire l'électron interne du Pt, du Si et du S [8-10]. Les effets du solvant ont été introduits en utilisant le modèle de continuum polarisable (PCM) [11,12]. Les spectres d'absorption électronique ont été étudiés en utilisant la méthode TD-B3PW91 avec les mêmes ensembles de base utilisés ci-dessus. Tous les spectres ont été simulés avec une fonction gaussienne (FWHM = 0,35 eV) à l'aide du programme Gabedit [13].

Les premiers états triplets excités T<sub>1</sub> des quatre complexes étudiés ont été optimisés au niveau UB3PW91/LANL2DZ sans restriction dans le chloroforme. Des calculs de fréquence ont été effectués pour confirmer que S<sub>0</sub> et T<sub>1</sub> de tous les complexes correspondent à des vrais minima sur la surface d'énergie potentielle (PES). Les longueurs d'onde de phosphorescence ont été calculées avec les procédures ΔSCF<sup>vert</sup> et ΔSCF<sup>adiab</sup>. Pour simuler les spectres d'émission, les contributions vibrationnelles à la transition T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> ont été étudiées à l'aide d'approches adiabatiques hessiennes (AH) et de décalage adiabatique (AS) selon

l'approximation de Franck–Condon (FC). Les spectres d'émission ont été tracés à l'aide du programme VMS [14]. Tous les calculs ont été effectués par Gaussian 09 [15]. Nous avons utilisé Avogadro-1 [13] pour obtenir des orbitales isosurfaces et visualiser des structures géométriques. Le choix de ce niveau de calcul est justifié par les bons résultats obtenus dans des travaux antérieurs pour des complexes similaires.

### III.2 Etude géométrique

Les géométries des complexes étudiés **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4** (Fig. 2) ont été entièrement optimisées dans le chloroforme à l'aide de B3PW91 fonctionnel.



**Figure III.2** : Structures géométriques des quatre complexes étudiés obtenus avec B3PW91.

\*Liaisons colorées utilisées dans le tableau 6\*.

Les longueurs et les angles de liaison sélectionnés sont donnés dans le **tableau 1** avec les valeurs expérimentales. Autour du métal, les résultats calculés et enregistrés concordent sauf pour les longueurs de liaison **Pt–O2**, l'erreur est d'environ 0,01 Å. Pour tous les complexes étudiés, **O1**, **O2**, **N** et **C1** adoptent une disposition planaire carrée autour du platine, presque coplanaire avec les plans **acac** et **thpy**. Dans tous les complexes, les liaisons **Pt–O1** en position cis avec la pyridine sont plus longues que les liaisons **Pt–O2** en position cis avec le groupe thiophène. Pour les longueurs de liaison de la chaîne latérale autour du carbone tétraédrique (C) dans **Pt-2** sont plus courtes (~ 1,5 Å) que les longueurs de liaison équivalentes autour du silicium tétraédrique (Si) dans **Pt-3** et (~ 1,8 Å), ce résultat concorde avec les valeurs expérimentales.

**Tableau III.1** Sélection de longueurs de liaison optimisées et expérimentales (en Å) et angles de liaison (en °) des complexes étudiés calculés avec B3PW91.

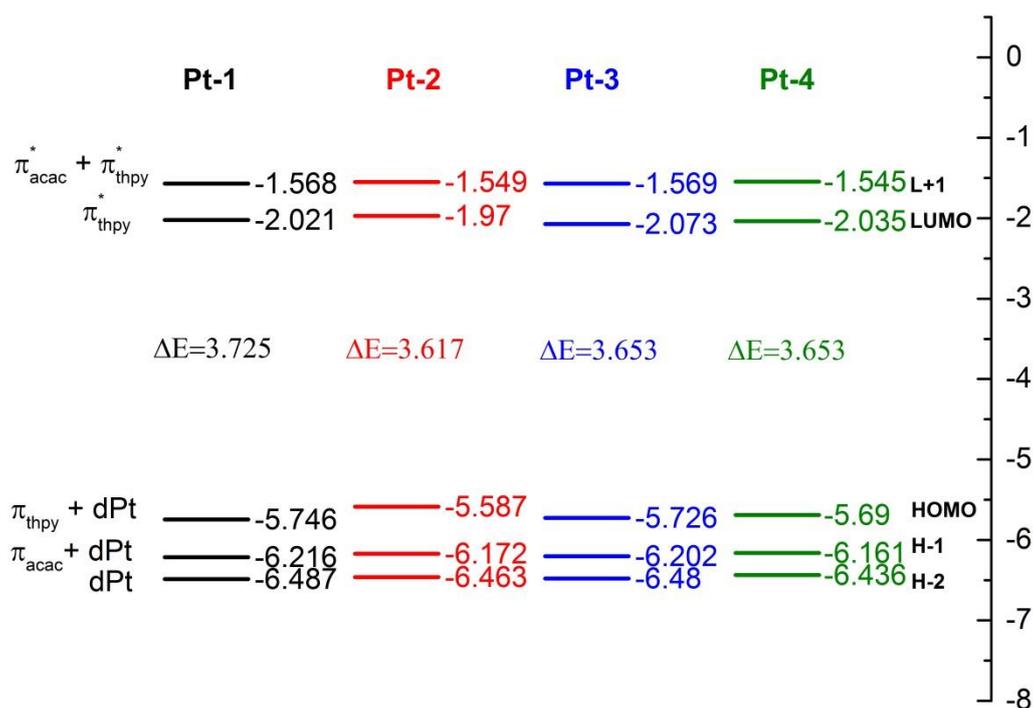
	Pt-1		Pt-2		Pt-3		Pt-4	
	B3PW91	B3PW91	Exp	B3PW91	Exp	B3PW91	Exp	
Pt-O <sub>1</sub>	2.102	2.104	2.088	2.102	2.081	2.108	2.079	
Pt-O <sub>2</sub>	2.008	2.012	2.004	2.011	2.000	2.011	1.987	
Pt-N <sub>5</sub>	2.004	2.007	2.005	2.007	2.003	2.007	2.008	
Pt-C <sub>1</sub>	1.954	1.958	1.974	1.959	1.957	1.958	1.986	
(C-C) <sup>a</sup>		1.523	1.539	1.879	1.853	1.886	1.873	
(Si-C) <sup>b</sup>		1.541	1.540	1.879	1.870	1.884	1.884	
		1.538	1.540	1.888	1.881	1.894	1.888	
O <sub>1</sub> -Pt-O <sub>2</sub>	91.5	91.5	93.4	91.5	92.9	91.9	93.1	
O <sub>1</sub> -Pt-N	93.2	93.2	92.3	93.4	92.9	93.5	91.0	
C <sub>1</sub> -Pt-O <sub>2</sub>	93.8	93.9	91.9	93.7	92.8	93.6	94.1	
C <sub>1</sub> -Pt-N	81.3	81.2	81.1	81.2	81.2	81.3	81.5	
C <sub>1</sub> -Pt-O <sub>1</sub>	174.6	174.5	173.6	174.7	173.3	174.8	172.4	
O <sub>2</sub> -Pt-N	175.1	175.1	174.1	174.9	174.0	174.9	175.5	

<sup>a</sup> Longueurs de liaison autour du carbone tétraédrique (C) de la chaîne latérale dans **Pt-2**.

<sup>b</sup> Longueurs de liaison autour du silicium tétraédrique (Si) de la chaîne latérale dans **Pt-3** et **Pt-4**.

### III.3 Etude orbitale

Les gaps énergétiques et les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières sélectionnées (FMO) et leur composition sont représentés dans le schéma 1. Les cinq premières orbitales HOMO et LUMO de tous les quatre complexes étudiés sont représentés dans le Tableau 2 et 3.



**Schéma III.1** : Les gaps énergétiques, les niveaux d'énergie FMO (eV) et leur composition des quatre complexes étudiés obtenus avec B3PW91.

Le Pt est lié à quatre atomes dans une symétrie plane carrée, les orbitales occupées les plus élevées HOMO, H-1 et H-2 sont fournies par un ensemble d'orbitales dPt, probablement  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_z^2$ . Les HOMO des complexes étudiés sont composés d'une contribution mixte d'orbitales dPt et  $\pi_{thpy}$ , avec une domination des orbitales de thiophène. Les orbitales H-1 des quatre complexes sont délocalisées sur les orbitales  $\pi_{acac}$  et dPt. Les orbitales H-2 des quatre complexes, calculées à  $\sim -6,4$  eV sont entièrement localisées sur l'orbitale  $d_z^2$  de Pt.

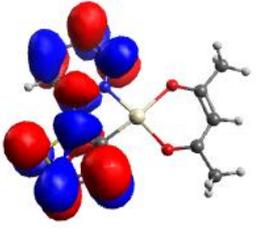
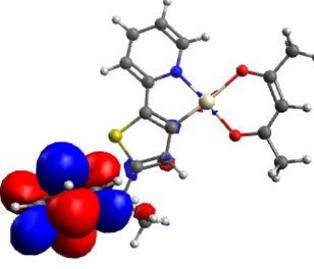
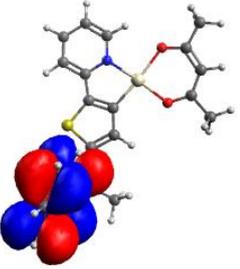
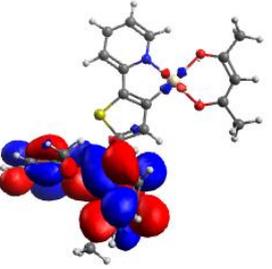
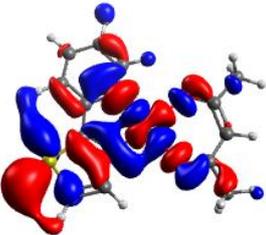
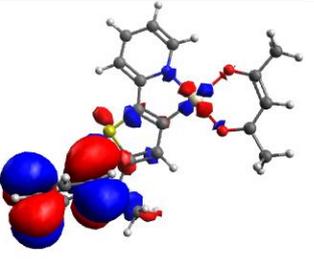
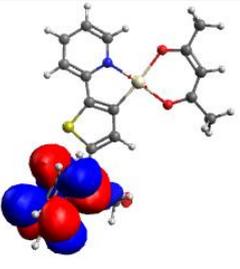
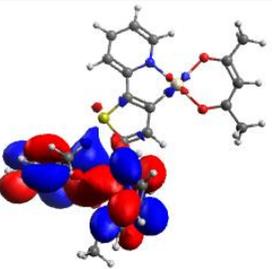
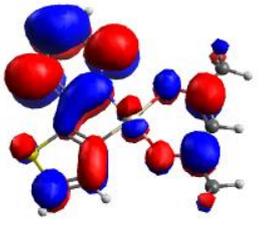
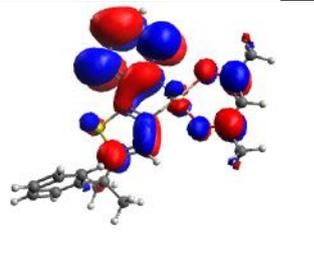
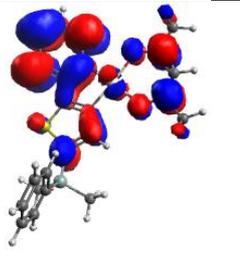
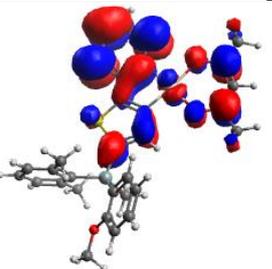
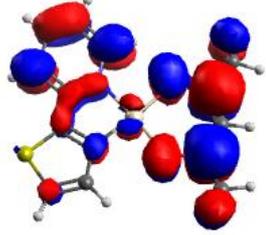
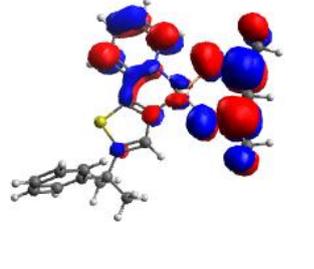
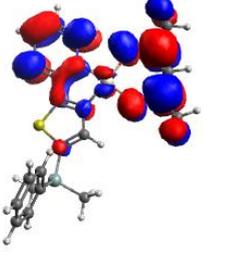
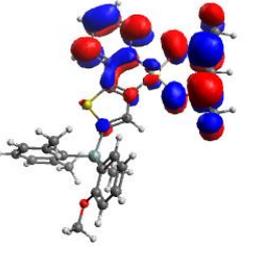
Pour les orbitales inoccupées les plus basses, les LUMO de tous les complexes sont délocalisés sur les orbitales  $\pi_{thpy}^*$  tandis que L+1 de tous les complexes sont délocalisés principalement sur les fragments acétate et thiophène. Notant que la chaîne latérale ne contribue pas sur les FMO de **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4** cités ci-dessus.

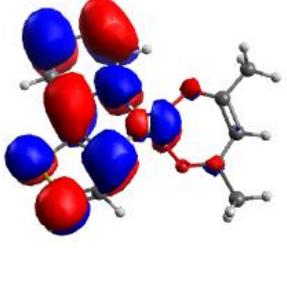
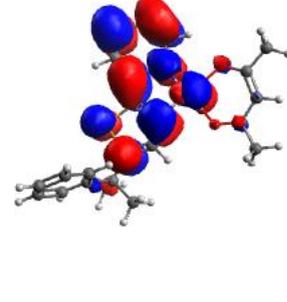
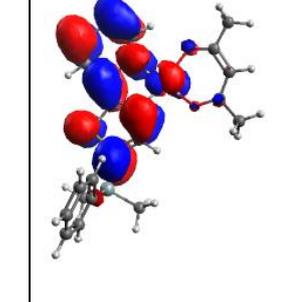
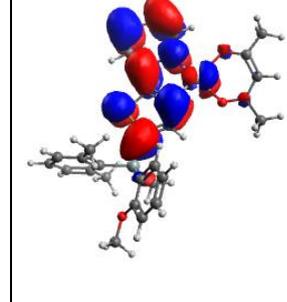
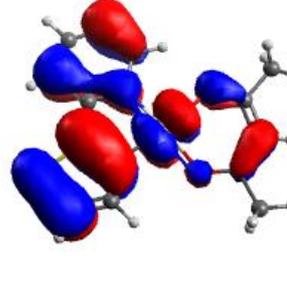
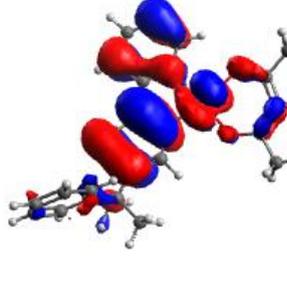
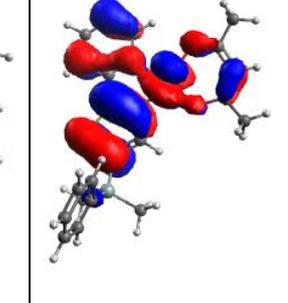
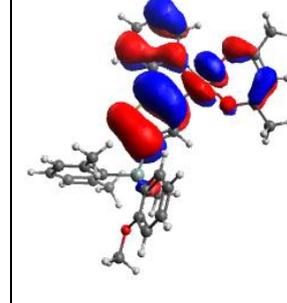
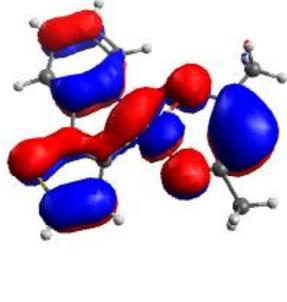
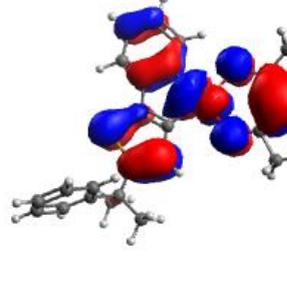
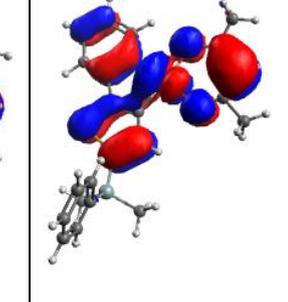
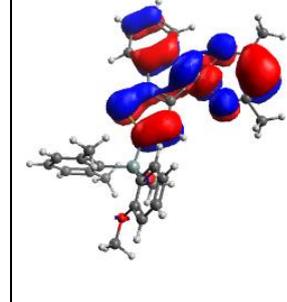
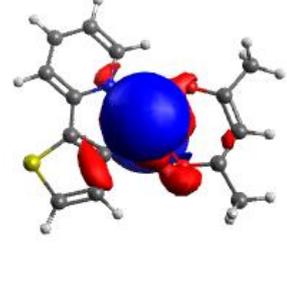
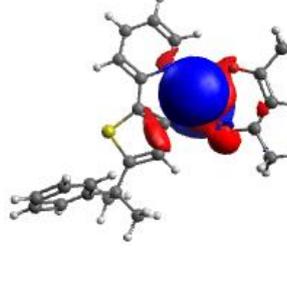
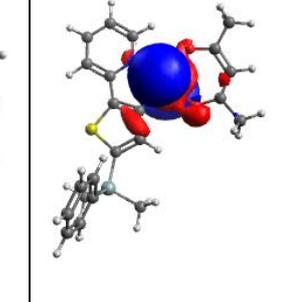
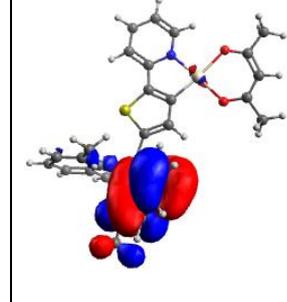
**Tableau III.2** : Les énergies HOMO et LUMO des complexes.

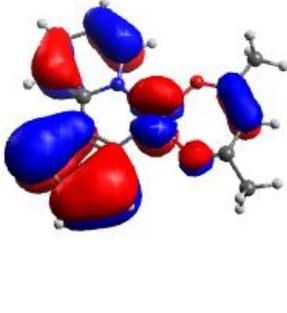
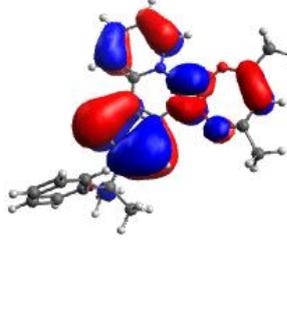
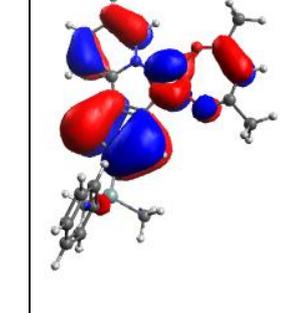
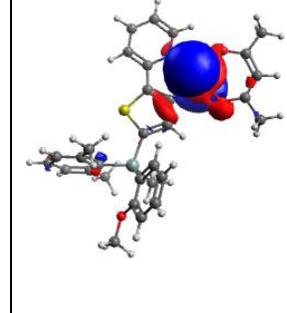
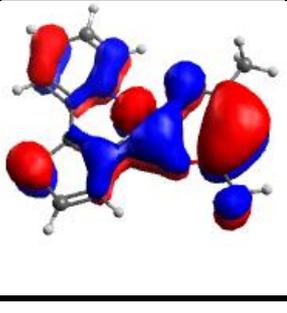
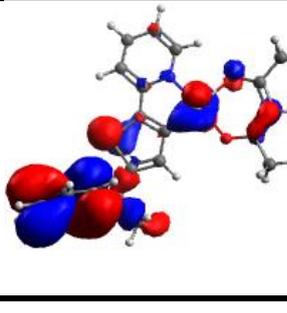
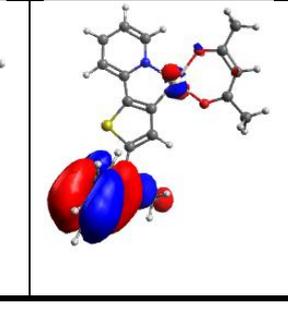
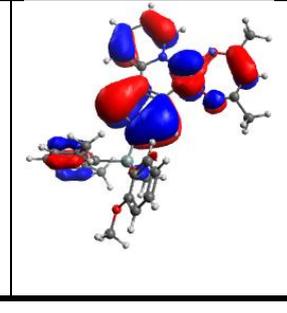
	<b>Pt-1</b>		<b>Pt-2</b>	
	$\xi(\text{ev})$	Caractère	$\xi(\text{ev})$	Caractère
L+4	-0.151	99% $\pi^*_{\text{thpy}}$	-0.464	95% L3
L+3	-0.170	55% $\pi^*_{\text{thpy}}$ +28% dPt	-0.597	94% L3
L+2	-1.293	79% $\pi^*_{\text{thpy}}$ +19% $\pi^*_{\text{acac}}$	-1.249	82% $\pi^*_{\text{thpy}}$ +15% $\pi^*_{\text{acac}}$
L+1	-1.568	78% $\pi^*_{\text{acac}}$ +21% $\pi^*_{\text{thpy}}$	-1.549	81% $\pi^*_{\text{acac}}$ +17% $\pi^*_{\text{thpy}}$
LUMO	-2.021	92% $\pi^*_{\text{thpy}}$	-1.970	89% $\pi^*_{\text{thpy}}$
$\Delta\xi$	3.725		3.617	
HOMO	-5.746	68% $\pi_{\text{thpy}}$ +26% dPt	-5.587	71% $\pi_{\text{thpy}}$ +21% dPt
H-1	-6.216	44% $\pi_{\text{acac}}$ +32% dPt	-6.172	44% $\pi_{\text{acac}}$ +31% dPt
H-2	-6.487	87% dPt	-6.463	86% dPt
H-3	-6.668	74% $\pi_{\text{thpy}}$ +20% dPt	-6.589	66% $\pi_{\text{thpy}}$ +24% dPt
H-4	-7.147	49% $\pi_{\text{acac}}$ +34% dPt	-6.892	83% L3

	<b>Pt-3</b>		<b>Pt-4</b>	
	$\xi(\text{ev})$	Caractère	$\xi(\text{ev})$	Caractère
L+4	-0.505	99% L3	-0.639	98% L3
L+3	-0.758	98% L3	-0.847	97% L3
L+2	-1.319	75% $\pi^*_{\text{thpy}}$ +23% $\pi^*_{\text{acac}}$	-1.294	75% $\pi^*_{\text{thpy}}$ +22% $\pi^*_{\text{acac}}$
L+1	-1.569	74% $\pi^*_{\text{acac}}$ +25% $\pi^*_{\text{thpy}}$	-1.545	75% $\pi^*_{\text{acac}}$ +24% $\pi^*_{\text{thpy}}$
LUMO	-2.073	90% $\pi^*_{\text{thpy}}$	-2.035	89% $\pi^*_{\text{thpy}}$
$\Delta\xi$	3.653		3.653	
HOMO	-5.726	66% $\pi_{\text{thpy}}$ +25% dPt	-5.690	67% $\pi_{\text{thpy}}$ +25% dPt
H-1	-6.202	43% $\pi_{\text{acac}}$ +31% dPt	-6.161	41% $\pi_{\text{acac}}$ +30% dPt
H-2	-6.480	87% dPt	-6.252	99% L3
H-3	-6.623	71% $\pi_{\text{thpy}}$ +20% dPt	-6.436	85% dPt
H-4	-7.025	96% L3	-6.50	64% $\pi_{\text{thpy}}$ +20% dPt

**Tableau III.3** : Les orbitales HOMO et LUMO des complexes 1-4.

	Pt-1	Pt-2	Pt-3	Pt-4
E(ev)	-0151	-0.464	-0.505	-0.639
L+4				
E(ev)	-0.170	-0.597	-0.758	-0.847
L+3				
E(ev)	-1.293	-1.249	-1.319	-1.294
L+2				
E(ev)	-1.568	-1.549	-1.569	-1.545
L+1				

E(ev)	-2.021	-1.970	-2.073	-2.035
L				
$\Delta\epsilon$	3.725	3.617	3.653	3.653
E(ev)	-5.746	-5.587	-5.726	-5.690
H				
E(ev)	-6.216	-6.172	-6.202	-6.161
H-1				
E(ev)	-6.487	-6.463	-6.480	-6.252
H-2				

E(ev)	-6.668	-6.589	-6.623	-6.436
H-3				
E(ev)	-7.147	-6.892	-7.025	-6.500
H-4				

Les premières orbitales HOMO contenant une contribution de chaîne latérale ont été calculées à -6,90 eV (**Pt-2**), -7,03 eV (**Pt-3**) et -6,52 eV (**Pt-4**). L'introduction de la chaîne latérale réduit légèrement l'écart d'énergie dans **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4** par rapport à **Pt-1**.

Les gaps d'énergie des complexes **Pt-3** et **Pt-4** contenant une chaîne latérale de silicium tétraédrique sont égaux (3,653 eV) et supérieurs de 0,036 eV au complexes contenant une chaîne latérale à base de carbone tétraédrique (schéma 1).

### III.4 Spectre d'absorption électronique (Etude TD-DFT)

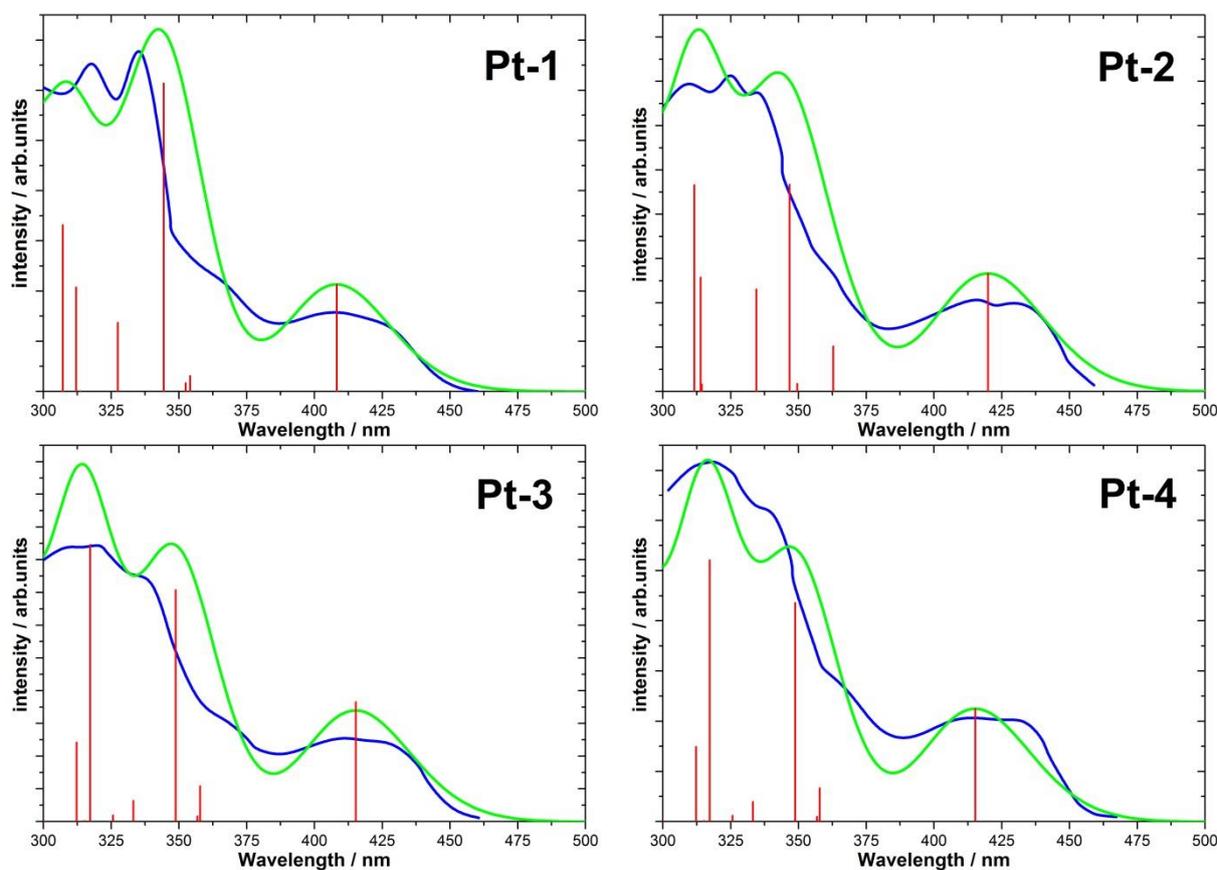
Sur des géométries optimisées, les états excités singulets des quatre complexes ont été étudiés dans le chloroforme avec la fonctionnelle B3PW91. Les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur, l'affectation et les caractères des états excités sont donnés dans le tableau 4 avec les valeurs expérimentales des états principales.

**Tableau III.4** : Les longueurs d'onde ( $\lambda_{\text{cal}}$  et  $\lambda_{\text{exp}}$ ), les forces des oscillateurs et le caractère des états excités singulet sélectionnés des quatre complexes étudiés.  $\lambda_{\text{exp}}$  de [1]

<b>Pt-1</b>						
<b>No</b> •	<b>E</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{cal}}$ (nm)	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	<b>f</b>	<b>Transition</b>	<b>Caractère</b>
S <sub>1</sub>	24496.67	408	424	0.08	HOMO->LUMO (93%)	LLCT/MLCT
S <sub>2</sub>	28236.66	354		0.01	H-1->L (36%), H->L+1 (57%)	
S <sub>3</sub>	28368.93	352		0.00	H-2->L (99%)	
S <sub>4</sub>	29042.41	344		0.23	H-1->L (52%), H->L+1 (40%)	
S <sub>5</sub>	30540.99	327		0.05	H->L+2 (83%)	
S <sub>6</sub>	31883.09	313		0.00	H-2->L+1 (94%)	
S <sub>7</sub>	32045.21	312		0.07	H-3->L (15%), H-1->L+1 (74%)	
S <sub>8</sub>	32561.40	307	316	0.12	H-3->L (62%), H-1->L+1 (18%),	LLCT/MLCT
S <sub>9</sub>	34011.59	294		0.0	H-5->L (93%)	
S <sub>10</sub>	34758.46	287		0.16	H-4->L (14%), H-3->L (13%),	
<b>Pt-2</b>						
<b>No</b> •	<b>E</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{cal}}$ (nm)	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	<b>f</b>	<b>Transition</b>	<b>Caractère</b>
S <sub>1</sub>	23816.74	419	434	0.10	HOMO->LUMO (94%)	LLCT/MLCT
S <sub>2</sub>	27565.61	362		0.04	HOMO->L+1 (88%)	
S <sub>3</sub>	28606.06	349		0.00	H-2->LUMO (99%)	
S <sub>4</sub>	28843.19	346		0.18	H-1->L (67%), H->L+2 (19%)	LLCT/MLCT
S <sub>5</sub>	29898.16	334	326	0.09	H-1->L (20%), H->L+2 (72%)	LLCT/MLCT
S <sub>6</sub>	31812.11	314		0.00	H-2->L+1 (87%)	
S <sub>7</sub>	31858.09	313		0.10	H-3->L (19%), H-1->L+1 (63%)	
S <sub>8</sub>	32100.05	311		0.18	H-3->L (63%), H-1->L+1 (22%)	
S <sub>9</sub>	34043.04	293		0.00	H-7->L (76%), H->L+5 (10%)	
S <sub>10</sub>	34657.64	288		0.17	H-1->L+2 (70%)	

<b>Pt-3</b>						
<b>No.</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>λ<sub>cal</sub> (nm)</b>	<b>λ<sub>exp</sub> (nm)</b>	<b>f</b>	<b>Transition</b>	<b>Caractère</b>
S <sub>1</sub>	24086.13	415	433	0.10	HOMO->LUMO (93%)	LLCT/MLCT
S <sub>2</sub>	27955.17	357		0.03	H-2->L (10%), H-1->L (48%)	
S <sub>3</sub>	28026.95	356		0.00	H-2->LUMO (89%)	
S <sub>4</sub>	28723.01	348		0.21	H-1->L (38%), H->L+1 (57%)	LLCT/MLCT
S <sub>5</sub>	30122.38	331		0.02	HOMO->L+2 (86%)	
S <sub>6</sub>	31671.77	315	319	0.23	H-3->L (59%), H-1->L+1 (24%)	LLCT/MLCT
S <sub>7</sub>	31860.51	313		0.00	H-2->L+1 (91%)	
S <sub>8</sub>	32182.32	310		0.08	H-3->L (20%), H-1->L+1 (67%)	
S <sub>9</sub>	33585.73	297		0.0	H-7->LUMO (95%)	
S <sub>10</sub>	34388.25	290		0.17	H-6->L (13%), H-1->L+2 (72%)	
<b>Pt-4</b>						
<b>No.</b>	<b>E (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>λ<sub>cal</sub> (nm)</b>	<b>λ<sub>exp</sub> (nm)</b>	<b>f</b>	<b>Transition</b>	<b>Caractère</b>
S <sub>1</sub>	24083.71	415	429	0.11	HOMO->LUMO (93%)	LLCT/MLCT
S <sub>2</sub>	27951.14	357		0.03	H-1->LUMO (46%), HOMO->L+1 (45%)	
S <sub>3</sub>	28026.95	356		0.00	H-3->LUMO (98%)	
S <sub>4</sub>	28673.81	348		0.22	H-1->LUMO (43%), HOMO->L+1 (51%)	LLCT/MLCT
S <sub>5</sub>	30013.50	333		0.02	HOMO->L+2 (84%)	
S <sub>6</sub>	30704.72	325		0.00	H-2->LUMO (97%)	
S <sub>7</sub>	31520.14	317	319	0.27	H-4->LUMO (62%), H-1->L+1 (18%)	LLCT/MLCT
S <sub>8</sub>	31740.33	315		0.00	H-3->L+1 (92%)	
S <sub>9</sub>	32028.27	312		0.07	H-4->LUMO (15%), H-1->L+1 (73%)	
S <sub>10</sub>	33318.76	300		0.00	H-5->LUMO (94%)	
S <sub>11</sub>	33647.03	297		0.00	H-9->LUMO (90%)	
S <sub>12</sub>	34155.96	292		0.00	H-6->LUMO (89%)	
S <sub>13</sub>	34285.82	291		0.19	H-8->LUMO (11%), H-1->L+2 (76%)	

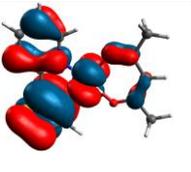
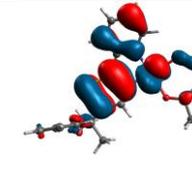
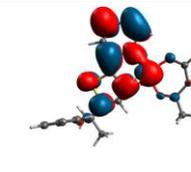
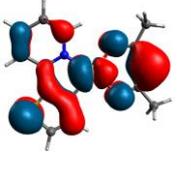
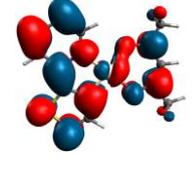
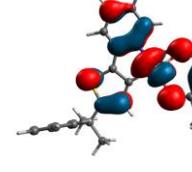
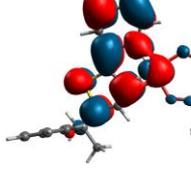
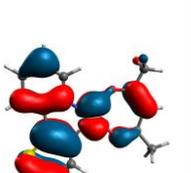
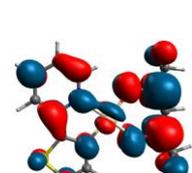
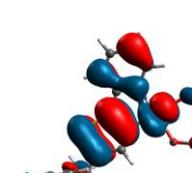
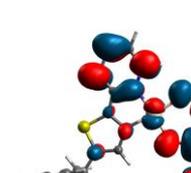
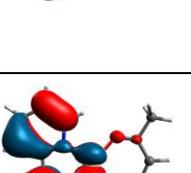
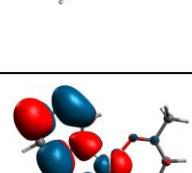
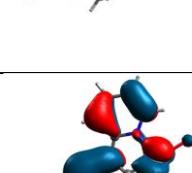
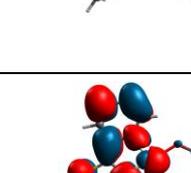
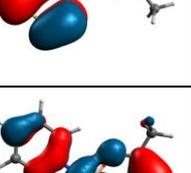
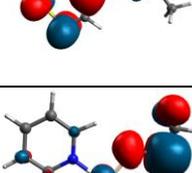
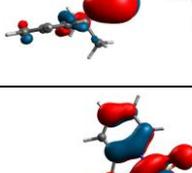
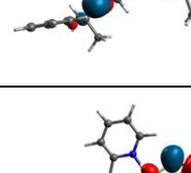
Les spectres d'absorption simulés des complexes étudiés sont similaires aux spectres expérimentaux. Les spectres expérimentaux ont été numérisés à partir de la réf [1]. Les calculs ont été effectués en présence du solvant chloroforme dans les régions visibles et UV (Fig. 3).



**Figure III.3 :** Spectres d'absorption électronique simulés (vert) et expérimentaux (bleu) des complexes étudiés.

Dans le visible, ( $\lambda > 400$  nm) les spectres d'absorption des quatre complexes présentent une bande faible attribuée aux absorptions  $S_0-S_1$ , calculées à 408 nm (**Pt-1**), 419 nm (**Pt-2**), 415 nm (**Pt-3**) et 415 nm (**Pt-4**). Les absorptions  $S_0-S_1$  sont attribuées aux bandes faibles observées expérimentalement dans le domaine visible des spectres des quatre complexes. Deux absorptions intenses  $S_0-S_2$  et  $S_0-S_3$  ont été calculées dans la région UV de tous les spectres, avec  $\lambda_{cal}$  inférieur à 350 nm. Les absorptions de  $S_0-S_n$  ont été analysées en termes de NTO (**Pt-1**, **Pt-2** et **Pt-3**, **Pt-4** dans le tableau 5).

**Tableau III.5** : Les paires NTO d'états excités singulet sélectionnés de **Pt-1** , **Pt-2** et **Pt-3** , **Pt-4** obtenus avec B3PW91.

		<b>Pt-1</b>		<b>Pt-2</b>		
Stat	Pois	Trou	Electron	Pois	Trou	Electron
S <sub>1</sub>	0.9			0.9		
	0.6			0.7		
S <sub>2</sub>	0.4			0.2		
	0.7			0.6		
S <sub>3</sub>	0.3			0.2		

		Pt-3		Pt-4		
Stat		trou	Electron	trou	Electron	
S1	0.9			0.9		
	0.6			0.6		
S4	0.3			0.3		
	0.6			0.6		
S6	0.6			0.6		
	0.3			0.2		

Les analyses NTO montrent que ces absorptions ont un caractère mixte de transfert de charge ligand à ligand (LLCT) et de transfert de charge métal à ligand (MLCT) qui correspondent principalement à la transition  $dPt + \pi_{\text{thiophène}} \rightarrow \pi^*_{\text{pyridine}}$ . Selon l'étude NTO, les absorptions  $S_0$ – $S_2$  correspondent à deux paires NTO avec des poids de contribution différents. Pour **Pt-1** et **Pt-2**, la première transition trou-électron (majoritaire) se produit principalement des orbitales de l'acétate vers les orbitales pyridines, tandis que la deuxième transition trou-électron (minoritaire) se produit de  $dPt + \pi_{\text{thiophène}}$  (trou) aux orbitales pyridines (Électron).

Pour **Pt-3** et **Pt-4**, l'introduction de la chaîne latérale du silicium permute les deux paires NTO, la transition  $dPt + \pi_{\text{thiophène}} \rightarrow \pi_{\text{pyridine}}$  (poids = 0, 6) devient légèrement plus dominante que la transition  $\pi_{\text{acac}} \rightarrow \pi_{\text{py}}$  (poids = 0, 4). Pour la deuxième absorption intense  $S_0-S_3$  correspond à deux transitions trou-électron, une importante avec un coefficient de 0,7 et l'autre faible avec un coefficient de 0,4 sont principalement des états LLCT pur.

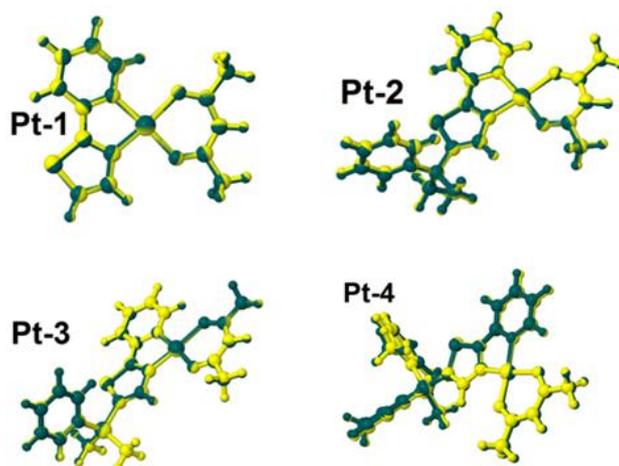
La première paire (forte), correspond à la transition  $\pi_{\text{acac}} \rightarrow \pi_{\text{pyridine}}$  tandis que la faible correspond à la transition  $\pi_{\text{thpy}} \rightarrow \pi_{\text{acac}}$ . L'introduction de la chaîne latérale dans le complexe de référence **Pt-1** provoque un décalage bathochromique du spectre d'absorption électronique sans modifier sa forme.

### III.5 Etude du premier état excité triplet

Les premiers états excités triplets  $T_1$  des complexes étudiés ont été optimisés au niveau UB3PW91. Une comparaison entre les paramètres structuraux sélectionnés de  $S_0$  et  $T_1$  des complexes **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4** est rapportée dans le tableau 6 (Seules les longueurs de liaison de ligand avec  $|T_1-S_0| > 0,001$  sont données).  $S_0$  et  $T_1$  des quatre complexes sont superposées dans la figure 4.

**Tableau III.6** Longueurs de liaison (en Å) de  $S_0$  et  $T_1$  des complexes étudiés calculées avec B3PW91. Pour les couleurs de longueur de liaison, voir Fig.2.

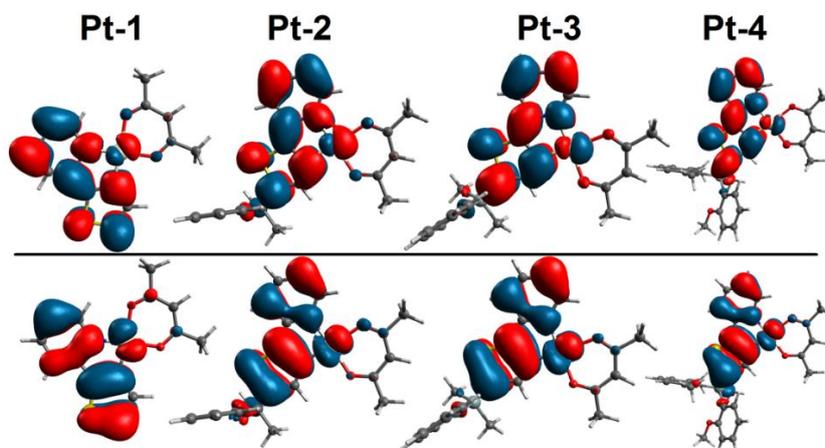
<b>Pt-1</b>				<b>Pt-2</b>				<b>Pt-3</b>				<b>Pt-4</b>			
	$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $		$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $		$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $		$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $
Pt-C <sub>1</sub>	1.954	1.93	0.025	Pt-C <sub>1</sub>	1.958	1.918	0.04	Pt-C <sub>1</sub>	1.959	1.931	0.028	Pt-C <sub>1</sub>	1.958	1.929	0.029
Pt-O <sub>2</sub>	2.008	2.025	0.017	Pt-O <sub>2</sub>	2.104	2.088	0.016	Pt-O <sub>2</sub>	2.102	2.112	0.01	Pt-O <sub>2</sub>	2.011	2.022	0.011
Pt-N	2.004	1.994	0.01	Pt-N	2.007	1.991	0.016	Pt-N	2.007	1.995	0.012	Pt-N	2.007	1.995	0.012
Pt-O <sub>1</sub>	2.102	2.103	0.001	Pt-O <sub>1</sub>	2.012	2.018	0.006	Pt-O <sub>1</sub>	2.011	2.021	0.01	Pt-O <sub>1</sub>	2.108	2.111	0.003
C-C <sub>black</sub>	1.395	1.483	0.088	C-C <sub>black</sub>	1.393	1.449	0.056	C-C <sub>black</sub>	1.395	1.482	0.087	C-C <sub>black</sub>	1.396	1.482	0.086
S-C <sub>blue</sub>	1.737	1.793	0.056	C-C <sub>bron</sub>	1.391	1.431	0.04	S-C <sub>blue</sub>	1.749	1.815	0.066	S-C <sub>blue</sub>	1.748	1.815	0.067
C-C <sub>red</sub>	1.436	1.395	0.041	S-C <sub>blue</sub>	1.755	1.788	0.033	C-C <sub>red</sub>	1.44	1.396	0.044	C-C <sub>red</sub>	1.44	1.396	0.044
N-C <sub>green</sub>	1.375	1.412	0.037	N-C <sub>grey</sub>	1.346	1.369	0.023	N-C <sub>green</sub>	1.375	1.41	0.035	C-C <sub>yellow</sub>	1.427	1.398	0.029
C-C <sub>yellow</sub>	1.429	1.403	0.026	C-C <sub>red</sub>	1.436	1.415	0.021	C-C <sub>yellow</sub>	1.428	1.4	0.028	C-C <sub>orange</sub>	1.404	1.425	0.021
C-C <sub>mauve</sub>	1.403	1.423	0.02	C-C <sub>yellow</sub>	1.43	1.41	0.02	C-C <sub>orange</sub>	1.404	1.425	0.021	C-C <sub>mauve</sub>	1.402	1.422	0.02
C-C <sub>orange</sub>	1.405	1.425	0.02	N-C <sub>green</sub>	1.376	1.394	0.018	C-C <sub>mauve</sub>	1.402	1.421	0.019	C-C <sub>pink</sub>	1.39	1.405	0.015
C-C <sub>bron</sub>	1.391	1.378	0.013	C-C <sub>cyan</sub>	1.391	1.408	0.017	C-C <sub>pink</sub>	1.389	1.404	0.015	C-C <sub>bron</sub>	1.392	1.378	0.014
C-C <sub>pink</sub>	1.378	1.391	0.013	S-C <sub>olive</sub>	1.744	1.73	0.014	C-C <sub>bron</sub>	1.392	1.378	0.014	N-C <sub>grey</sub>	1.346	1.341	0.01



**Figure III.4 :** La superposition des géométries T1 et S0 des complexes étudiés obtenus avec B3PW91.

Autour du métal, la longueur de liaison Pt-C1 entre le platine et le thiophène est la liaison la plus modifiée entre les structures S<sub>0</sub> et T<sub>1</sub>. En T<sub>1</sub>, le ligand thiophène se rapproche du Pt de 0,025 Å (**Pt-1**), 0,04 Å (**Pt-2**), 0,028 Å (**Pt-3**) et 0,029 Å (**Pt-4**) par rapport à S<sub>0</sub>. Alors que les longueurs des liaisons Pt-O2 et Pt-N changent d'environ ~ 0,01 Å dans tous les complexes. Idem, la transition S<sub>0</sub>-T<sub>1</sub> rapproche l'azote pyridinique du métal d'environ 0,01 Å. Contrairement aux longueurs de liaison (Pt-ligand) discutées ci-dessus, la longueur de liaison Pt-O1 entre Pt et acac ne change pas de façon spectaculaire après la transition S<sub>0</sub>-T<sub>1</sub>.

Comme le montre le tableau 4 (pour les liaisons colorées, voir la figure 2), les liaisons les plus affectées sont situées dans le fragment thiophène et dans le fragment pyridine. Ce résultat montre que la redistribution électronique au cours du processus de relaxation ne se produit que sur trois ligands. La visualisation des orbitales naturelles (NO) montre plus clairement le caractère de tous les T<sub>1</sub> (Fig. 5).



**Figure III.5 :** Les paires SONO du T<sub>1</sub> optimisées obtenu avec UB3PW91.

Les paires d'orbitales occupées individuellement (SONO) montrent que la distribution de densité d'électrons est délocalisée dans les orbitales de thpy ligand. La comparaison de géométrie et la visualisation de NO montrent que T1 des quatre complexes correspond à LLCT.

### III.6 Propriétés phosphorescentes

Les propriétés de luminescence des complexes étudiés ont été étudiées en solution chloroformique avec les mêmes ensembles fonctionnels et bases utilisés précédemment.

Les longueurs d'onde de phosphorescence ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de **Pt-1** -**Pt-4** ont été calculées de manière adiabatique avec la méthode  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$  (tableau 7).

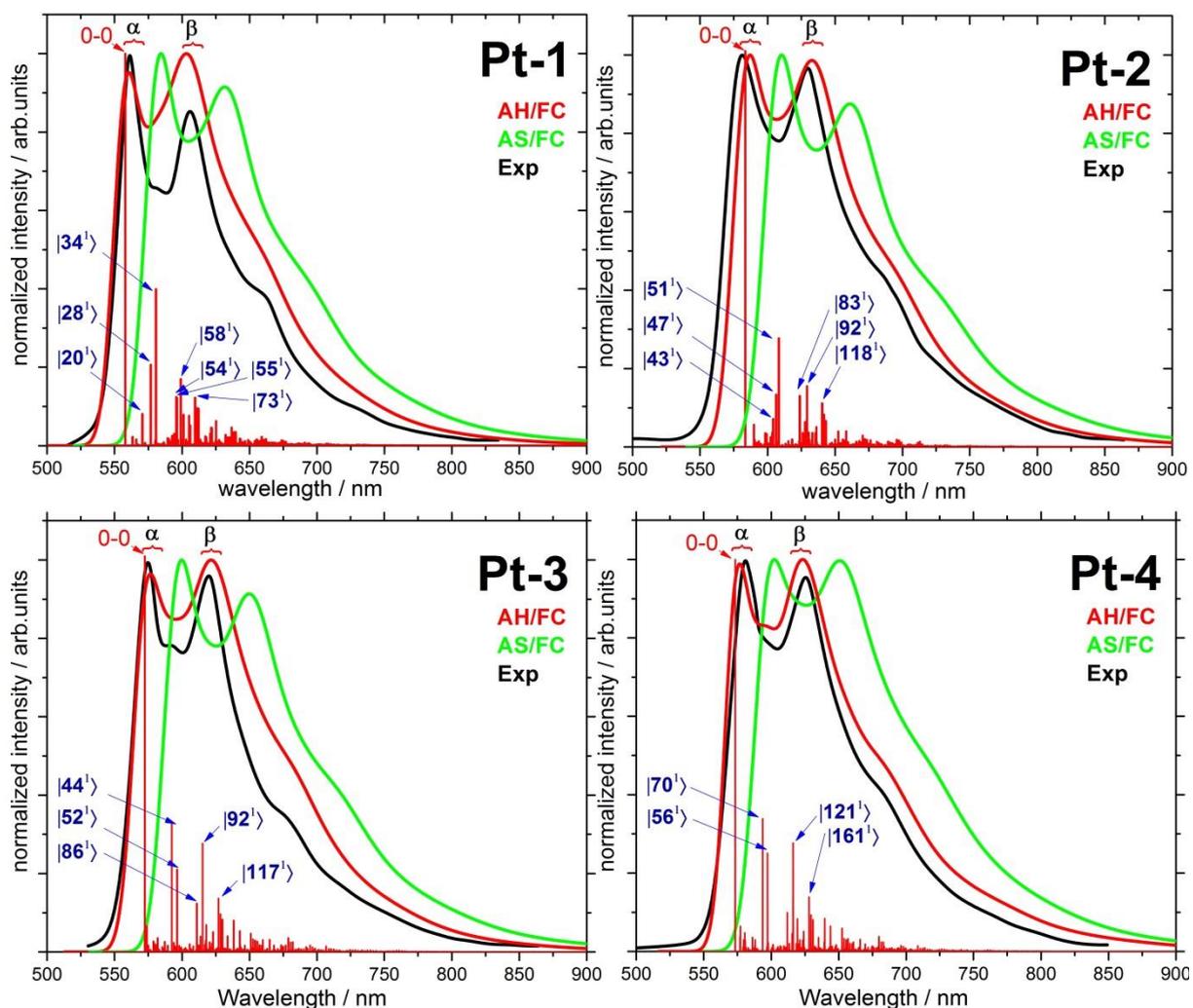
**Tableau III.7** : Longueurs d'onde de phosphorescence calculées et expérimentales des complexes étudiés calculées avec B3PW91

	$\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$	0-0	AS	AH	Exp
<b>Pt-1</b>	582	558	684, 630	560, 603	560, 607
<b>Pt-2</b>	607	583	609, 660	586, 630	579, 626
<b>Pt-3</b>	596	572	600, 649	576, 620	574, 622
<b>Pt-4</b>	596	575	602, 650	580, 623	577, 626

Selon cette procédure, l'énergie de transition adiabatique est obtenue comme différence entre les énergies de T<sub>1</sub> et S<sub>0</sub> à leurs géométries optimisées. De plus, les corrections d'énergie vibronique du point zéro (ZPVE) ont été prises en compte pour obtenir des longueurs d'onde de 0-0.

Expérimentalement, les quatre complexes présentent deux bandes intenses ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dans la région orange 560–626 nm. Les longueurs d'onde calculées avec  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$  sont intermédiaires entre les longueurs d'onde des deux bandes intenses observées dans chaque spectre. Les corrections ZPVE ne reproduisent pas les valeurs expérimentales, en effet les longueurs d'onde de transition 0–0 sont décalées vers le bleu par rapport à  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$ .

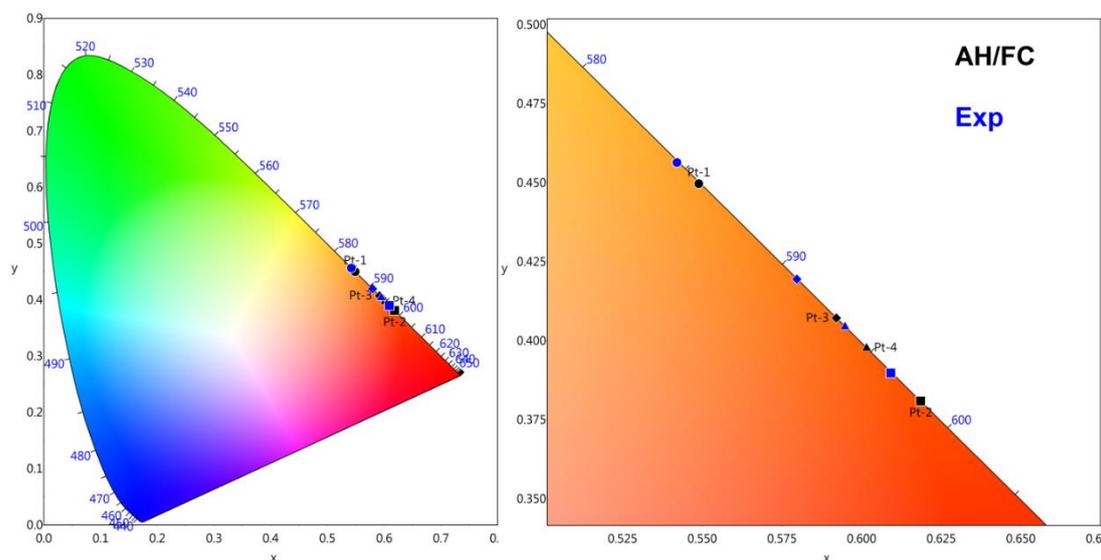
Les spectres de phosphorescence à un photon des quatre complexes ont été simulés à l'aide de l'approximation de Franck-Condon en tenant compte de la contribution vibronique à la transition S<sub>0</sub>-T<sub>1</sub>. Les spectres de phosphorescence simulés des complexes étudiés modélisés avec AH et AS sont donnés à la Fig. 6 avec les spectres expérimentaux numérisés. Des progressions de spectre suffisantes ont été obtenues pour tous les complexes **Pt-1** (99 %), **Pt-2** (98 %), **Pt-3** (97 %) et **Pt-4** (92 %).



**Figure III.6 :** Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux [1] des complexes étudiés.

Comme le montre la figure 5, les spectres de phosphorescence AH et AS sont structurés et ont les mêmes signatures expérimentales, en effet les deux bandes intenses  $\alpha$  et  $\beta$  observées dans la région orange sont très bien reproduites. Les énergies d'émission calculées avec AS sont décalées vers le rouge par rapport à AH et aux énergies d'émission expérimentales avec des écarts de 20 à 30 nm. Alors que les longueurs d'onde des deux bandes intenses calculées à l'aide de AH sont très proches de celles expérimentales avec une petite erreur moyenne inférieure à 6 nm. Les spectres de phosphorescence de **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4** sont légèrement décalés vers le rouge par rapport à **Pt-1**, ce qui signifie que l'introduction de la chaîne latérale n'affecte pas beaucoup les longueurs d'onde d'émission.

Pour déterminer avec précision les couleurs d'émission des complexes étudiés, la couleur de phosphorescence des quatre complexes a été déterminée selon le système des couleurs de la Commission Internationale de l'Eclairage 1931 (CIE 1931). Les coordonnées CIE (x, y) ont été générées à partir des spectres simulés et expérimentaux à l'aide de l'outil Color-calculator (Osram Sylvania).



**Figure III.7 :** Diagrammes de chromaticité de l'espace colorimétrique Horseshoe CIE 1931 des complexes étudiés (à gauche). Zoom de la région orange (à droite).

Comme le montre la figure 7, toutes les coordonnées CIE sont générées dans la région orange des horseshoes, ce qui signifie que tous les complexes présentent une couleur de phosphorescence orange et reproduisent donc correctement les couleurs expérimentales. Cependant, les coordonnées (x, y) calculées avec AH/FC légèrement diffèrent de celles expérimentales. Les principaux modes normaux impliqués dans la structure vibronique sont répertoriés dans le tableau 8 et représentés graphiquement dans le tableau 9.

Les modes normaux ont été sélectionnés en fonction de leur intensité de contribution dans les spectres de bâton (Fig. 5). Pour tous les complexes, les bandes intenses ( $\alpha$ ) calculées au-dessus de 600 nm avec AH/FC sont apportées par la transition 0–0. Les deuxièmes bandes intenses ( $\beta$ ) calculées à moins de 600 nm pour tous les spectres d'émission sont composées d'un mélange de plusieurs modes vibrationnels.

**Tableau III.8** : Fréquences des modes vibratoires sélectionnés (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

<b>Pt-1</b>			<b>Pt-2</b>			<b>Pt-3</b>			<b>Pt-4</b>		
Modes	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>									
20	425	394	43	616	585	44	620	587	63	618	597
28	633	585	47	665	645	52	702	698	70	708	699
34	725	698	51	706	701	86	1128	1101	111	1103	1099
54	1139	1135	83	1117	1109	92	1222	1214	121	1223	1212
55	1172	1149	92	1260	1244				161	1607	1557
58	1300	1229	118	1537	1523						

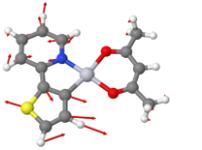
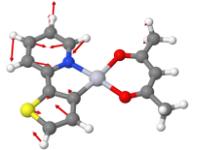
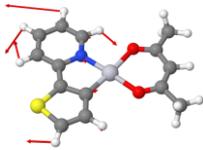
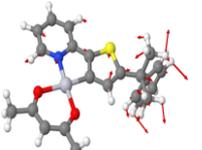
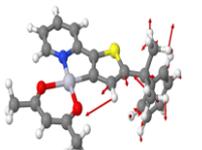
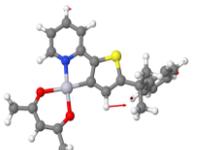
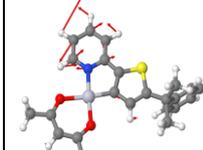
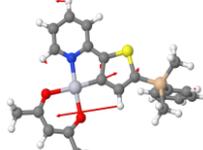
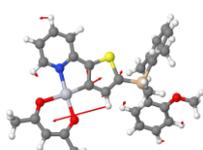
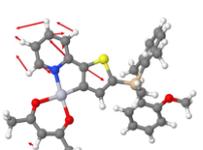
Pour le complexe **Pt-1**, les modes normaux 28 ( $585 \text{ cm}^{-1}$ ), 34 ( $698 \text{ cm}^{-1}$ ), 54 ( $1135 \text{ cm}^{-1}$ ), 55 ( $1149 \text{ cm}^{-1}$ ) et 58 ( $1300 \text{ cm}^{-1}$ ) ont les pics les plus intenses. Tous ces modes correspondent à des vibrations dans le plan localisées dans ce ligand. Les modes normaux 20 et 28 sont attribués principalement à C–H en attente et à la *Breathing* C–C à partir de ligands thiophène et pyridine couplés à des ciseaux C–Pt–N et C–S–C. Le mode normal le plus intense 34 peut être attribué à la *Breathing* du cycle pyridine aromatique et à l'étirement symétrique des liaisons C–C et C–S dans le cycle thiophène.

Pour le complexe **Pt-2**, les modes normaux 43 et 47 calculés à  $585$  et  $645 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration dans le plan de la pyridine, à la *Breathing* du cycle phényle et au remue-ménage des groupes méthyle de la chaîne latérale. Le mode 51 représente la contribution vibronique la plus intense à la bande  $\beta$ . Ce mode correspond à la *bending* dans le plan (cisaillement) des fragments de pyridine et de thiophène.

Pour le complexe **Pt-3**, la bande intense  $\beta$  est attribuée aux modes normaux 44 ( $587 \text{ cm}^{-1}$ ), 52 ( $698 \text{ cm}^{-1}$ ), 86 ( $1228 \text{ cm}^{-1}$ ) et 92 ( $1122 \text{ cm}^{-1}$ ). Le mode 44 qui a le pic le plus intense correspond à l'attente dans le plan des atomes de pyridine et de thiophène mélangé avec brassage de fragments -CH<sub>3</sub>. Le deuxième intense stick (mode 92) correspond au cisaillement dans le plan C–H de ligands pyridine et thiophène.

Pour **Pt-4**, les modes 56, 70, 121 et 161 sont affectés à la bande intense  $\beta$ . Le mode 70 qui a le bâton le plus intense correspond au cisaillement dans le plan des atomes de pyridine et de thiophène. Alors que le mode 121 correspond à la flexion C – H de la pyridine mélangée à l'étirement C – C du thiophène.

**Tableau III.9** : Les modes normaux des quatre complexes impliqués dans la transition s0-T1 obtenus avec B3PW91.

<b>Pt-1</b>						
	20	28	34	54	55	58
<b>Pt-2</b>						
	43	47	51	83	92	118
<b>Pt-3</b>						
	44	52	86	92		
<b>Pt-4</b>						
	63	70	111	121	161	

Enfin, pour les quatre complexes **Pt-1** , **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4** , les contributions vibroniques les plus intenses à la transition T1-S0 sont localisées dans les fragments de pyridine et de thiophène. Ce résultat est en bon accord avec le processus de relaxation de T1 qui se produit uniquement sur le ligand thpy

## Partie 2 : Etude des complexes de Pt(II) carrés à base de ligands bipyridiniques tétradentés

### III.1 Détails des calculs

A partir des géométries expérimentales, tous les quatre complexes ont été entièrement optimisés dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) en utilisant la fonction hybride d'échange-corrélation B3PW91 [2–5].

Nous avons utilisé l'ensemble de base LANL2DZ [6,7] pour tous les atomes augmentés avec des fonctions de polarisation  $d$  sur les atomes C, N, S et O, et augmentées avec des fonctions de polarisation  $f$  sur Pt. Le pseudo-potentiel "relativiste" associé à l'ensemble de base LANL2DZ a été utilisé pour décrire l'électron interne du Pt.

Les effets de solvant ont été introduits à l'aide du modèle de continuum polarisable PCM [11, 12] implémenté en gaussien [15]. Les états excités les plus bas ont été étudiés à l'aide de la méthode TD-DFT en termes d'orbitales de transition naturelle (NTO) [16]. Tous les spectres ont été simulés avec une fonction gaussienne (FWHM = 0,35 eV) à l'aide de l'application GaussSum GUI [17].

Les géométries  $S_0$  ont été utilisées comme point de départ pour optimiser les premiers états excités triplet  $T_1$  de tous les complexes étudiés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  avec les mêmes ensembles de bases cités ci-dessus.

Les calculs de fréquence ont été effectués pour confirmer que les géométries  $S_0$  et  $T_1$  de tous les complexes correspondent aux véritables minima sur la surface d'énergie potentielle (PES). Les longueurs d'onde de phosphorescence ont été calculées selon les procédures  $\Delta^{\text{SCF}}_{\text{vert}}$  et  $\Delta^{\text{SCF}}_{\text{adiab}}$ . Les longueurs d'onde 0-0 ont été calculées en tenant compte des corrections d'énergie de vibration du point zéro (ZPVE).

Pour simuler les spectres de phosphorescence, les contributions de la structure vibrationnelle à la transition électronique  $T_1$ - $S_0$  ont été étudiées à l'aide d'approches adiabatiques Hessian (AH) et adiabatic shift (AS) selon l'approximation FC. Les spectres d'émission ont été tracés à l'aide du programme VMS [18]. Tous les calculs ont été effectués par Gaussian 09. Nous avons utilisé Avogadro-1 [19] pour obtenir des orbitales isosurfaces et visualiser des structures géométriques.

### III.2 Étude de l'état fondamental

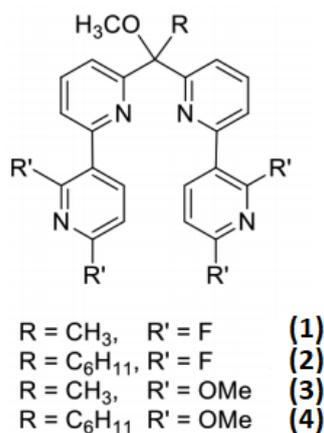
Les géométries de l'état fondamental ( $S_0$ ) des quatre complexes ont été entièrement optimisées dans  $CH_2Cl_2$  à l'aide de la fonctionnelle B3PW91. Les longueurs et les angles de liaison sélectionnés sont donnés dans le tableau 1 avec les données expérimentales disponibles (données non disponibles pour le complexe **Pt-3** )

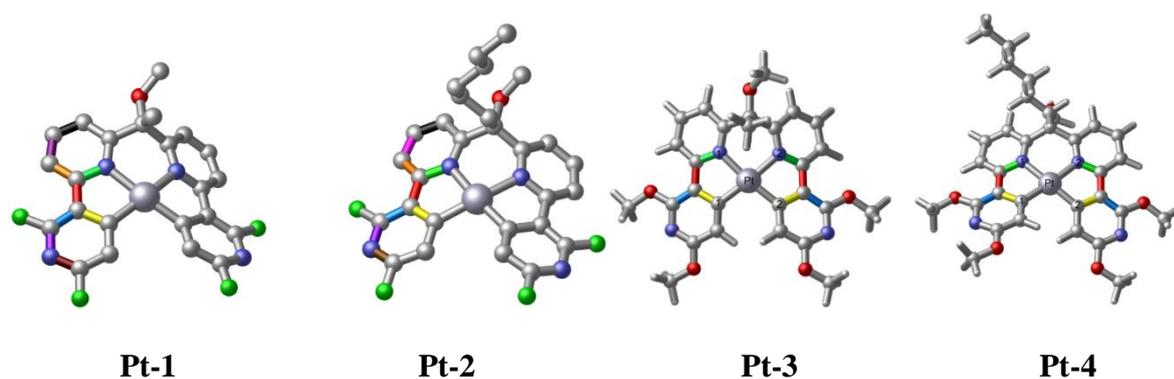
Comme les structures cristallines, tous les complexes adoptent des géométries planes carrées déformées autour du métal (Schéma 1 et Figure 1).

**Tableau III.1.** Les longueurs de liaison optimisées et expérimentales (en Å) et les angles de liaison (en °) des quatre complexes étudiés calculés avec B3PW91.

	Pt-1		Pt-2		Pt-3	Pt-4	
	B3PW91	Exp [20]	B3PW91	Exp [20]	B3PW91	B3PW91	Exp [20]
Pt – N <sub>8</sub>	2.079	2.064	2.079	2.068	2.075	2.080	2.057
Pt – N <sub>6</sub>	2.093	2.077	2.093	2.075	2.080	2.075	2.054
Pt – C <sub>24</sub>	1.988	1.995	1.988	1.987	1.989	1.988	1.980
Pt – C <sub>10</sub>	1.987	1.996	1.986	1.993	1.988	1.988	1.997
N <sub>8</sub> - Pt-N <sub>6</sub>	93.3	93.9	92.9	93.6	95.4	95.2	96.0
N <sub>8</sub> - Pt-C <sub>24</sub>	80.7	80.8	80.7	80.9	81.6	81.1	80.8
C <sub>10</sub> - Pt-C <sub>24</sub>	104.0	103.8	104.3	103.6	101.8	102.9	102.1
C <sub>10</sub> - Pt-N <sub>6</sub>	81.3	81.0	81.3	81.4	81.8	81.4	81.3
C <sub>10</sub> - Pt-N <sub>8</sub>	167.5	171.1	167.2	168.9	170.0	169.6	171.1
C <sub>24</sub> - Pt-N <sub>6</sub>	173.4	173.5	172.7	173.7	174.8	174.8	176.5

**Schéma III.1.** Les synthèses des structures moléculaires des complexes étudiés **Pt-1** , **Pt-2**, **Pt-3** et **Pt-4**





**Figure III.1** : Structures géométriques des quatre complexes étudiés obtenus avec B3PW91.

Comme le montre le tableau 1, les longueurs de liaison calculées et les angles de liaison sont en accord avec les valeurs expérimentales. Pour tous les complexes, les longueurs de liaison Pt-N sont légèrement plus longues que les longueurs de liaison Pt-C. Les longueurs de liaison Pt-N<sub>1</sub> et Pt-N<sub>2</sub> sont proches dans chaque complexe, ce qui signifie que N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub> se coordonnent de manière similaire avec Pt. Même conclusion pour Pt-C<sub>1</sub> et Pt-C<sub>2</sub>.

Le remplacement du méthyle par des atomes d'hexyle et/ou de fluor par des groupes méthoxy n'affecte pas les longueurs de liaison Pt-ligand.

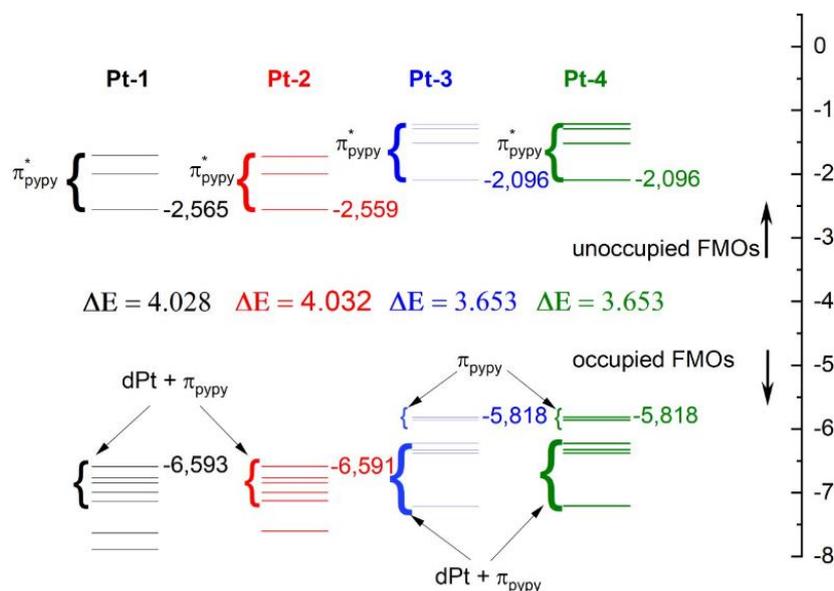
### III.3 Etude orbitale

Les orbitales moléculaires frontières (FMO) des quatre complexes ont été étudiées à l'aide de la fonctionnelle B3PW91. Les niveaux d'énergie, les écarts d'énergie et la composition des FMO sélectionnés en termes de fragments sont donnés dans le tableau 2 et représentés dans le schéma

**Tableau III.2** : Les énergies HOMO et LUMO des complexes.

	<b>Pt-1</b>		<b>Pt-2</b>	
	$\xi(\text{ev})$	Character	$\xi(\text{ev})$	Character
L+4	-1.116	46% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub> +44% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub>	-1.118	46% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub> +46% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub>
L+3	-1.476	54% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub> +42% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub>	-1.464	56% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub> +41% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub>
L+2	-1.713	59% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub> +38% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub>	-1.727	59% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub> +37% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub>
L+1	-2.004	48% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub> +48% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub>	-1.999	49% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub> +48% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub>
LUMO	-2.565	47% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub> +46% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub>	-2.559	48% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py1</sub> +46% $\pi_{\text{py}^*}^*$ <sub>py2</sub>
$\Delta\xi$	<b>4.028</b>		<b>4.032</b>	
HOMO	-6.593	41% dPt + 58% $\pi_{\text{py}}$	-6.591	41% dPt + 57% $\pi_{\text{py}}$
H-1	-6.772	77% dPt + 18% $\pi_{\text{py}^*}^*$	-6.765	77% dPt + 21% $\pi_{\text{py}^*}^*$
H-2	-6.852	23% dPt + 77% $\pi_{\text{py}}$	-6.844	22% dPt + 79% $\pi_{\text{py}}$
H-3	-6.998	30% dPt + 70% $\pi_{\text{py}}$	-7.000	31% dPt + 69% $\pi_{\text{py}}$
H-4	-7.137	23% dPt + 76% $\pi_{\text{py}}$	-7.129	21% dPt + 69% $\pi_{\text{py}}$
H-5	-7.634	54% dPt + 42% $\pi_{\text{py}}$	-7.602	48% dPt + 45% $\pi_{\text{py}}$

	<b>Pt-3</b>		<b>Pt-4</b>	
	$\xi(\text{eV})$	Character	$\xi(\text{eV})$	Character
L+4	-0.429	47% $\pi_{\text{pypy1}}^*$ 45% $\pi_{\text{pypy2}}^*$	-0.429	47% $\pi_{\text{pypy1}}^*$ 45% $\pi_{\text{pypy2}}^*$
L+3	-1.215	62% $\pi_{\text{pypy1}}^*$ 35% $\pi_{\text{pypy2}}^*$	-1.215	62% $\pi_{\text{pypy1}}^*$ 35% $\pi_{\text{pypy2}}^*$
L+2	-1.292	60% $\pi_{\text{pypy2}}^*$ 32% $\pi_{\text{pypy1}}^*$	-1.292	60% $\pi_{\text{pypy2}}^*$ 32% $\pi_{\text{pypy1}}^*$
L+1	-1.522	51% $\pi_{\text{pypy1}}^*$ 46% $\pi_{\text{pypy2}}^*$	-1.522	51% $\pi_{\text{pypy1}}^*$ 46% $\pi_{\text{pypy2}}^*$
LUMO	-2.096	48% $\pi_{\text{pypy2}}^*$ 45% $\pi_{\text{pypy1}}^*$	-2.096	48% $\pi_{\text{pypy2}}^*$ 45% $\pi_{\text{pypy1}}^*$
$\Delta E$	<b>3.653</b>		<b>3.653</b>	
HOMO	-5.818	56% $\pi_{\text{pypy1}}$ 36% $\pi_{\text{pypy2}}$	-5.818	56% $\pi_{\text{pypy1}}$ 36% $\pi_{\text{pypy2}}$
H-1	-5.863	60% $\pi_{\text{pypy2}}$ 39% $\pi_{\text{pypy1}}$	-5.863	60% $\pi_{\text{pypy2}}$ 39% $\pi_{\text{pypy1}}$
H-2	-6.229	48% Pt 29% $\pi_{\text{pypy2}}$	-6.229	48% Pt 29% $\pi_{\text{pypy2}}$
H-3	-6.329	73% Pt 20% $\pi_{\text{pypy1}}$	-6.329	73% Pt 20% $\pi_{\text{pypy1}}$
H-4	-6.384	50% Pt 27% $\pi_{\text{pypy1}}$	-6.384	50% Pt 27% $\pi_{\text{pypy1}}$
H-5	-7.210	66% Pt 20% $\pi_{\text{pypy1}}$	-7.210	66% Pt 20% $\pi_{\text{pypy1}}$



**Schéma III.2** : Gaps, niveaux d'énergie FMO (eV) et leur composition des quatre complexes étudiés obtenus avec B3PW91.

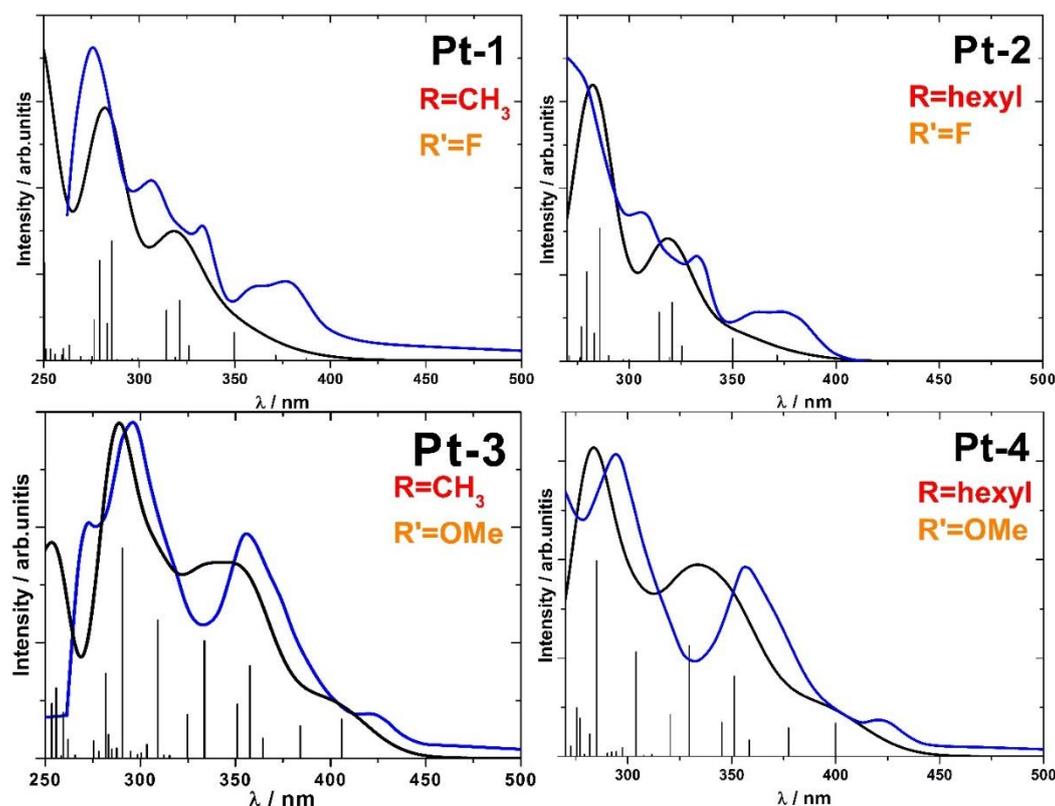
Les niveaux d'énergie des complexes fluorés (**Pt-1** et **Pt-2**) sont inférieurs à ceux de **Pt-3** et **Pt-4** contenant des groupes méthoxy à la place des atomes de fluor en raison du caractère attracteur d'électrons des atomes de fluor. Bien que le remplacement du méthyle par de l'hexyle au niveau du lieu n'affecte pas les énergies et les compositions des FMO de **Pt-1** et **Pt-3**. Les cinq orbitales occupées les plus élevées (HOMO - H-5) de **Pt-1** et **Pt-2** sont délocalisées sur des ligands pypy et des orbitales dPt avec des pourcentages différents.

La proportion d'orbitales  $dPt$  est dominée uniquement dans les orbitales H-2 à la fois dans **Pt-1** et **Pt-2**. Pour les complexes **Pt-3** et **Pt-4**, les deux orbitales occupées les plus élevées HOMO et H-1 ne sont délocalisées que sur les orbitales pypy tandis que les quatre orbitales H-2, H-3, H-4 et H-5 sont contribuées avec les orbitales  $dPt$  et pypy. Les orbitales inoccupées les plus basses des quatre complexes (schéma 1) sont délocalisées en pypy sans aucune contribution des orbitales  $dPt$ .

Le remplacement du méthyle par de l'hexyle au niveau du lieu n'affecte pas les écarts d'énergie, en effet **Pt-1** et **Pt-2** ont des écarts d'énergie très proches de 4,02 et 4,03 eV respectivement également **Pt-3** et **Pt-4** ont presque les mêmes écarts d'énergie ( $\Delta E \approx 3,72$  eV). Alors que les lacunes énergétiques des complexes fluorés (**Pt-1** et **Pt-2**) sont plus grandes que celles des **Pt-3** et **Pt-4** contenant des ligands diméthoxy-pypy.

### III.4 Spectre d'absorption électronique (Etude TD-DFT)

Les états excités singulets des quatre complexes ont été étudiés en utilisant la fonctionnel B3PW91 dans  $CH_2Cl_2$ . Les spectres d'absorption ont été simulés à l'aide d'une forme de bande gaussienne avec une FWHM de 0,33 eV (**Figure 2**).



**Figure III.2 :** Spectres d'absorption électronique simulés (bleu) et expérimentaux (noire) des complexes étudiés.

Les spectres d'absorption simulés des complexes étudiés sont similaires aux spectres expérimentaux. Les Spectres expérimentaux numérisés à partir de la réf [20]. Les calculs ont été effectués en présence du solvant chloroforme dans les régions visibles et UV (**Fig. 2**). Comme le montre la figure 2, B3PW91 donne des résultats acceptables par rapport à l'expérience et reproduit la principale caractéristique des spectres observés.

Une comparaison entre les spectres **Pt-1** et **Pt-2** et entre les spectres **Pt-3** et **Pt-4** montre que le remplacement du groupe méthyle par un groupe hexyle ne modifie pas la forme des spectres simulés et expérimentaux. Le remplacement des quatre atomes de fluor de **Pt-1** et **Pt-2** par quatre groupes méthoxy pour obtenir **Pt-3** et **Pt-4** affecte les formes du spectre.

En effet, les spectres **Pt-1** et **Pt-2** contiennent de multiples bandes entre 250 et 400 nm contrairement aux spectres **Pt-3** et **Pt-4** qui contiennent deux bandes distinctes. Les états excités singulet de **Pt-1** et **Pt-3** rapportés dans le tableau 3 sont quasi similaires à ceux de **Pt-2** et **Pt-4** respectivement. Pour cette raison, nous n'avons étudié que les états excités de **Pt-1** et **Pt-3** en termes de NTO (Figure 4).

Les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur et le caractère des absorptions  $S_0-S_n$  sélectionnées sont indiqués dans le tableau 3 avec les longueurs d'onde expérimentales.

**Tableau III.3** : Les longueurs d'onde ( $\lambda_{cal}$  et  $\lambda_{exp}$ ), les forces des oscillateurs et le caractère des états excités singulet sélectionnés des quatre complexes étudiés.  $\lambda_{exp}$  de [20]

	$\lambda_{cal}$	$f$	Transition	$\lambda_{exp}$	Caractère
<b>Pt-1</b>					
S <sub>1</sub>	370	0.01	H-1→LUMO (95%)		MLCT/LLCT
S <sub>2</sub>	349	0.06	H-2→LUMO (79%)	<b>377</b>	MLCT/LLCT
S <sub>3</sub>	321	0.13	HOMO→L+1 (52%) H-3→LUMO (31%)	<b>332</b>	MLCT/LLCT
S <sub>4</sub>	314	0.11	H-4→LUMO (78%)	<b>306</b>	LLCT
S <sub>5</sub>	285	0.27	H→L+2 (36%) H-3→L+1 (31%)		LLCT/MLCT
S <sub>6</sub>	279	0.23	H-3→L+1 (45%) H-2→L+1 (25%)	<b>273</b>	LLCT/MLCT
S <sub>7</sub>	250	0.22	H-3→L+3 (46%) H-2→L+3 (20%)		LLCT/MLCT
<b>Pt-3</b>					
S <sub>1</sub>	405	0.06	HOMO→LUMO (82%)	<b>421</b>	MLCT/LLCT
S <sub>2</sub>	356	0.16	H-2→LUMO (61%)	<b>356</b>	MLCT/LLCT
S <sub>3</sub>	334	0.21	H-4→LUMO (69%) HOMO→L+1 (20%)		MLCT/LLCT

S <sub>4</sub>	309	0.22	H-4→L+1 (15%) HOMO→L+2 (64%)		LLCT
S <sub>5</sub>	290	0.39	H-4→L+1 (34%) H-1→L+3 (18%)	<b>295</b>	LLCT/MLCT
S <sub>6</sub>	281	0.14	H-4→L+2 (10%) H-4→L+3 (11%) H-3→L+3 (47%)	<b>272</b>	LLCT/MLCT

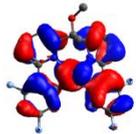
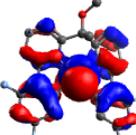
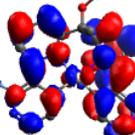
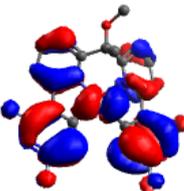
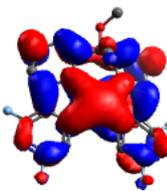
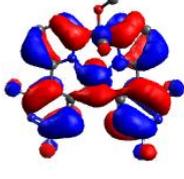
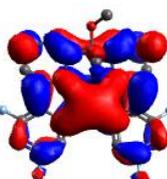
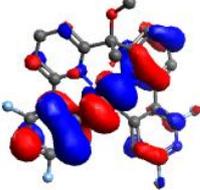
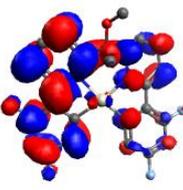
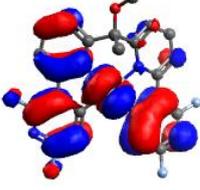
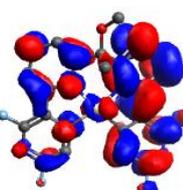
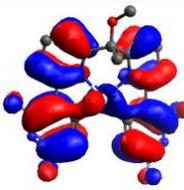
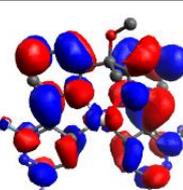
<b>Pt-2</b>					
	$\lambda_{cal}$	$f$	Transition	$\lambda_{exp}$	Caractère
<b>Pt-2</b>					
S <sub>1</sub>	370	0.01	H-1→LUMO (95%)		MLCT/LLCT
S <sub>2</sub>	349	0.05	H-2→LUMO (79%)	376	MLCT/LLCT
S <sub>3</sub>	320	0.13	H-3→LUMO (30%) HOMO→L+1 (63%)	332	MLCT/LLCT
S <sub>4</sub>	314	0.11	H-4→LUMO (77%)	305	LLCT
S <sub>5</sub>	285	0.30	H-3→L+1 (29%) HOMO→L+2 (34%)		LLCT/MLCT
S <sub>6</sub>	279	0.20	H-3→L+1 (46%) H-2→L+1 (25%)	253	LLCT/MLCT
S <sub>7</sub>	250	0.22	H-3→L+3 (47%) H-2→L+3 (20%)		MLCT/LLCT
<b>Pt-4</b>					
S <sub>1</sub>	405	0.06	HOMO→LUMO (80%)	423	MLCT/LLCT LLCT
S <sub>2</sub>	358	0.18	H-2→LUMO (73%)	355	MLCT/LLCT
S <sub>3</sub>	333	0.19	HOMO→L+1 (74%)		LLCT
S <sub>4</sub>	310	0.26	HOMO→L+2 (64%)		MLCT/LLCT
S <sub>5</sub>	291	0.22	H-4→L+1 (30%) H-2→L+2 (30%)	293	MLCT/LLCT
S <sub>6</sub>	280	0.09	H-3→L+3 (58%)	258	MLCT/LLCT

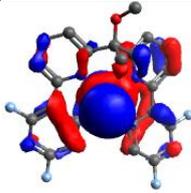
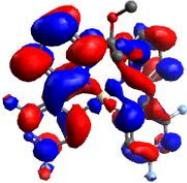
Les absorptions S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> ( $f = 0,01$ ) et S<sub>0</sub>-S<sub>3</sub> ( $f = 0,06$ ) de **Pt-1** calculées respectivement à 370 et 349 nm correspondent à la transition trou-électron unique qui se produit principalement de *d*Pt aux orbitales de ligand pypy et à l'intra-pypy transfert de charge des ligands. On peut attribuer ces absorptions à la bande faible observée à 350-390 nm. La bande faible simulée dans la région 325-350 nm est contribué par les absorptions S<sub>0</sub>-S<sub>5</sub> ( $f = 0,13$ ) et S<sub>0</sub>-S<sub>7</sub> ( $f = 0,11$ ) calculées à 321 et 314 nm.

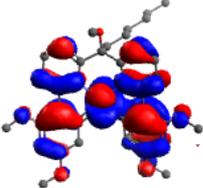
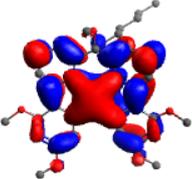
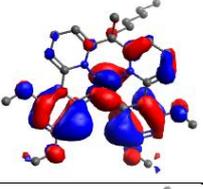
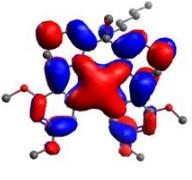
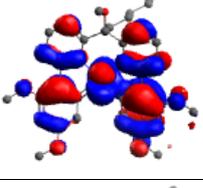
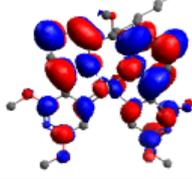
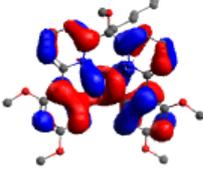
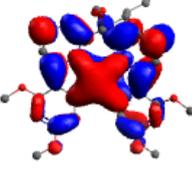
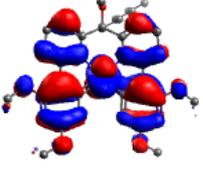
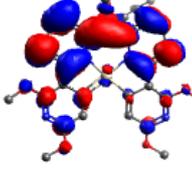
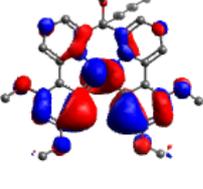
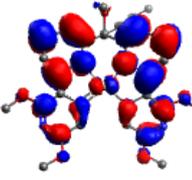
S<sub>0</sub>-S<sub>5</sub> contient des transitions double trou-électron, la première (poids = 0,66) correspond à un caractère mixte MLCT/LLCT tandis que la seconde (poids = 0,33) correspond principalement à une transition LLCT. L'absorption S<sub>0</sub>-S<sub>7</sub> correspond à un caractère MLCT/ILCT. Les absorptions S<sub>0</sub>-S<sub>5</sub> et S<sub>0</sub>-S<sub>7</sub> peuvent être attribuées aux deux absorptions observées à 332 et 306 nm respectivement.

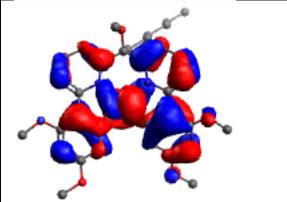
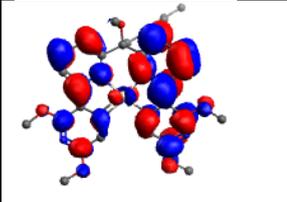
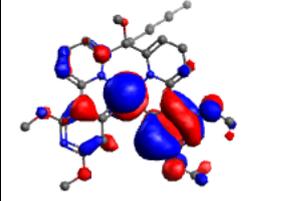
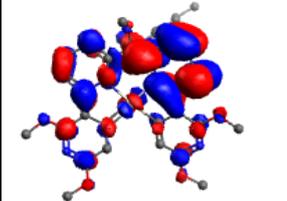
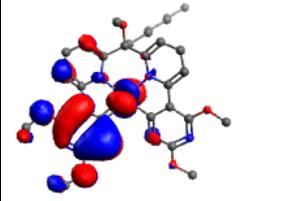
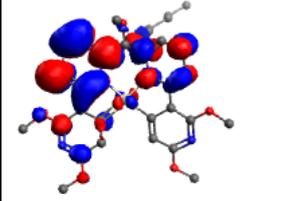
La bande intense simulée à  $\sim 300$  nm est contribué avec des absorptions  $S_0$ - $S_{11}$  et  $S_0$ - $S_{13}$  avec des forces d'oscillateur significatives  $f = 0,27$  et  $f = 0,23$  respectivement.

**Tableau III.4** : Paires NTO (Orbitales de transitions naturelles) d'états excités singulet sélectionnés de **Pt-1** et **Pt-3** obtenus avec B3PW91.

état	Pois	Trou	Electron
$S_3$	0.96		
$S_5$	0.66		
	0.33		
$S_7$	0.84		
$S_{11}$	0.48		
	0.37		
$S_{13}$	0.63		

	0.20		
--	------	------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

état	Pois	Trou	Electron
S <sub>1</sub>	0.98		
S <sub>4</sub>	0.95		
S <sub>6</sub>	0.76		
	0.22		
S <sub>10</sub>	0.71		
	0.23		

S <sub>15</sub>	0.46		
	0.30		
	0.19		

Les analyses NTO montrent que les deux absorptions sont composées de deux transitions trou-électron, avec deux proportions différentes correspondant aux caractères MLCT/LLCT. Les deux absorptions sont affectées à la bande la plus intense observée expérimentalement au-dessus de 270 nm.

Pour **Pt-3**, l'absorption S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> calculée à 405 nm contenant une paire NTO, correspond à un caractère mixte MLCT/LLCT. Cette absorption peut être attribuée à la bande faible observée à ~420 nm. La bande simulée à 320-350 nm est attribuée principalement à deux absorptions S<sub>0</sub>-S<sub>4</sub> (f=0,16) et S<sub>0</sub>-S<sub>6</sub> (f=0,21). L'analyse NTO montre que les deux absorptions correspondent à des transitions des orbitales dPt et pypy vers les orbitales pypy des ligands. Les deux absorptions sont affectées à la bande observée à 330-380 nm. Les deux absorptions les plus intenses S<sub>0</sub>-S<sub>10</sub> (f=0,22) et S<sub>0</sub>-S<sub>15</sub> (f=0,39) calculées à 309 et 290 nm sont attribuées à la bande intense observée à ~295 nm. S<sub>0</sub>-S<sub>10</sub> et S<sub>0</sub>-S<sub>15</sub> contiennent deux transitions trou-électron, l'une dominante et la seconde minoritaire correspondant toutes deux aux caractères MLCT/LLCT (Tableau 3).

### III.5 Etude du premier état excité triplet

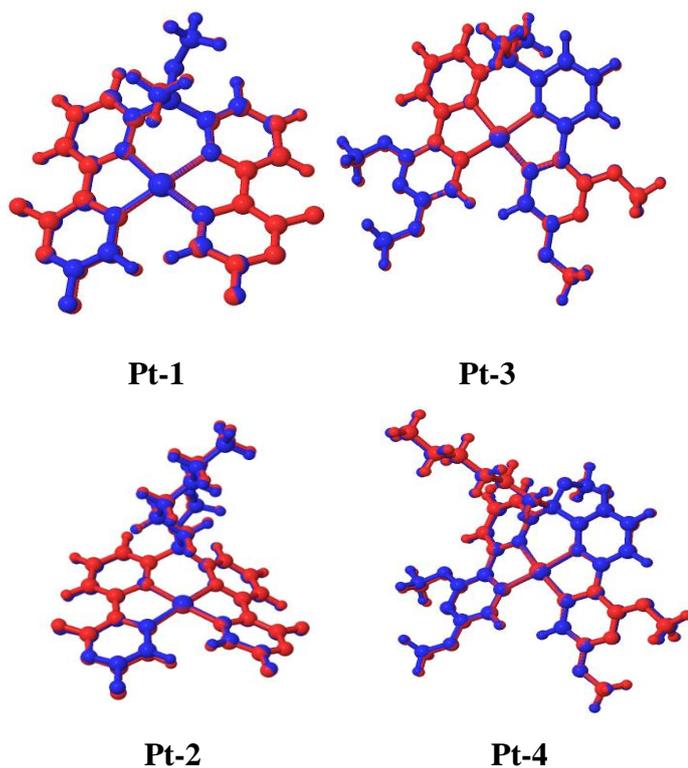
Les premiers états excités triplet  $T_1$  des complexes étudiés ont été optimisés dans  $CH_2Cl_2$  en utilisant la fonctionnelle UB3PW91. Des calculs de fréquence ont été effectués pour vérifier que  $T_1$  obtenu correspond au vrai minimum global

Une étude comparative entre les géométries  $S_0$  et  $T_1$  est rapportée dans le tableau 5 (**Pt-1** et **Pt-3**) et entre (**Pt-2** et **Pt-4**). Seules les longueurs de liaison avec  $|T_1-S_0|$  significatif sont rapportées et classés par ordre décroissant (Seules les longueurs de liaison de ligand avec  $|T_1-S_0| > 0,001$  sont données), et la superposition de géométries  $T_1$  et  $S_0$  des complexes étudiés obtenus avec B3PW91 est rapportée dans la figure 3

**Tableau III.5** Longueurs de liaison (en Å) de  $S_0$  et  $T_1$  des complexes étudiés calculées avec B3PW91. Pour les couleurs de longueur de liaison

<b>Pt-1</b>				<b>Pt-3</b>			
	$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $		$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $
Pt-N <sub>1</sub>	2.093	2.049	0.044	Pt-N <sub>1</sub>	2.075	2.040	0.035
Pt-C <sub>1</sub>	1.987	1.965	0.022	Pt-N <sub>2</sub>	2.080	2.046	0.034
Pt-N <sub>2</sub>	2.079	2.076	0.003	Pt-C <sub>1</sub>	1.989	1.975	0.014
Pt-C <sub>2</sub>	1.988	1.991	0.003	Pt-C <sub>2</sub>	1.988	1.976	0.012
C-C <sub>red</sub>	1.47	1.398	0.072	N-C <sub>green</sub>	1.373	1.403	0.03
N-C <sub>green</sub>	1.362	1.426	0.064	N-C <sub>green</sub>	1.375	1.403	0.028
C-C <sub>blue</sub>	1.400	1.453	0.053	C-C <sub>red</sub>	1.463	1.435	0.028
C-C <sub>yellow</sub>	1.436	1.483	0.047	C-C <sub>red</sub>	1.463	1.435	0.028
C-C <sub>orange</sub>	1.402	1.437	0.035	C-C <sub>blue</sub>	1.415	1.441	0.026
C-C <sub>black</sub>	1.396	1.428	0.032	C-C <sub>blue</sub>	1.416	1.442	0.026
N-C <sub>purple</sub>	1.319	1.293	0.026	C-C <sub>yellow</sub>	1.434	1.453	0.019
N-C <sub>brown</sub>	1.321	1.346	0.025	C-C <sub>yellow</sub>	1.434	1.452	0.018
C-C <sub>pink</sub>	1.392	1.369	0.023	C-C	1.391	1.408	0.017

Pt-2				Pt-4			
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>0</sub> -T <sub>1</sub>		S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>0</sub> -T <sub>1</sub>
Pt-N <sub>1</sub>	2.094	2.05	0.044	Pt-N <sub>1</sub>	2.075	2.038	0.037
Pt-C <sub>1</sub>	1.986	1.964	0.022	Pt-N <sub>2</sub>	2.080	2.046	0.034
Pt-N <sub>2</sub>	1.988	1.991	0.003	Pt-C <sub>1</sub>	1.988	1.975	0.013
Pt-C <sub>2</sub>	2.08	2.078	0.002	Pt-C <sub>2</sub>	1.988	1.977	0.012
C-C <sub>red</sub>	1.47	1.398	0.072	N-C <sub>green</sub>	1.372	1.403	0.031
N-C <sub>green</sub>	1.362	1.426	0.064	C-C <sub>red</sub>	1.463	1.435	0.028
C-C <sub>blue</sub>	1.4	1.453	0.053	C-C <sub>red</sub>	1.463	1.435	0.028
C-C <sub>yellow</sub>	1.436	1.483	0.047	N-C <sub>green</sub>	1.374	1.402	0.028
C-C <sub>orange</sub>	1.402	1.437	0.035	C-C <sub>blue</sub>	1.416	1.443	0.027
C-C <sub>black</sub>	1.396	1.428	0.032	C-C <sub>blue</sub>	1.414	1.44	0.026
N-C <sub>purple</sub>	1.319	1.293	0.026	C-C <sub>yellow</sub>	1.434	1.452	0.018
N-C <sub>brown</sub>	1.321	1.346	0.025	C-C <sub>yellow</sub>	1.435	1.453	0.018
C-C <sub>pink</sub>	1.392	1.369	0.023	C-C <sub>yellow</sub>	1.394	1.411	0.017



**Figure III.3** : La superposition de géométries T<sub>1</sub> et S<sub>0</sub> des complexes étudiés obtenus avec B3PW91.

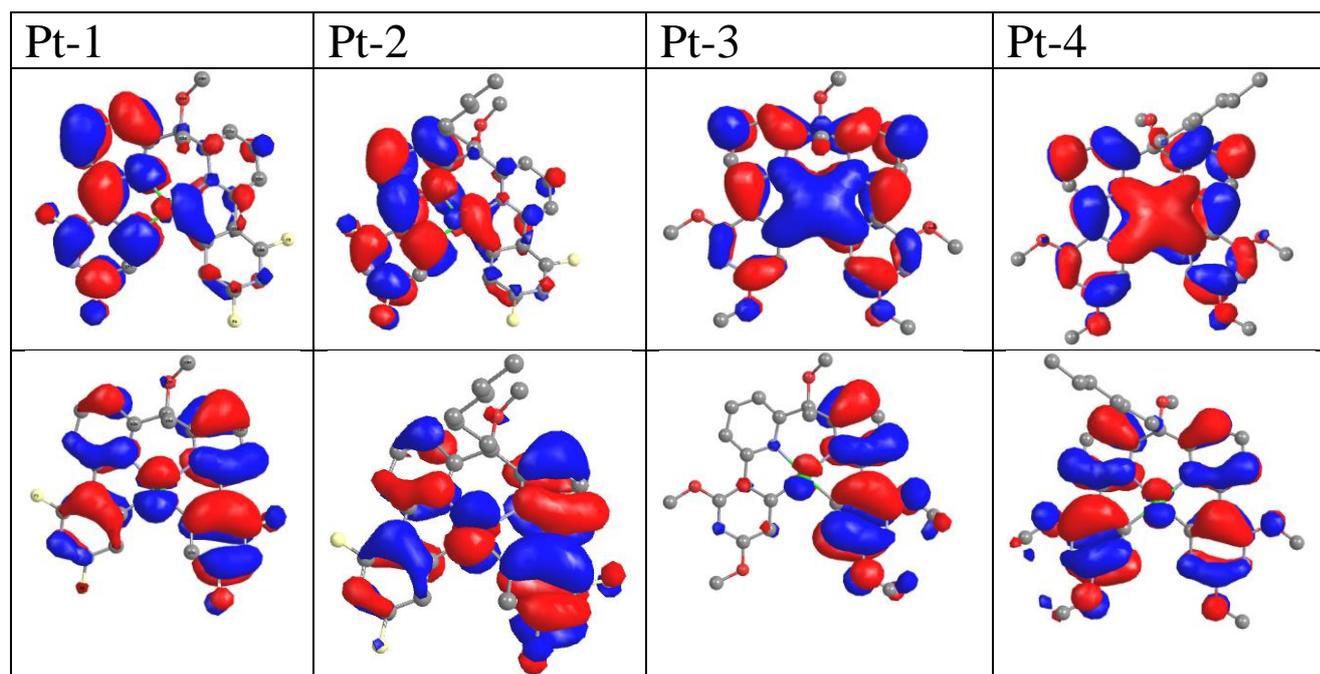
Une comparaison entre  $T_1$  des quatre complexes montre que l'introduction de substituants méthyle ou hexyle au niveau du lieu entre les deux ligands pypy ne modifie pas les longueurs de liaison  $T_1$ . Alors que les substituants sur les deux ligands pyridiniques (fluor ou méthoxy), provoquent une légère modification autour du Pt et sur les liaisons intra-pypy ligand.

Dans **Pt-1** et **Pt-2**, les liaisons Pt-N et Pt-C d'un ligand pypy sont les liaisons les plus affectées autour de Pt. En effet, les deux pyridines de pypy se rapprochent de Pt par N et C de 0,044 et 0,022Å respectivement. Les longueurs de liaison Pt-N et Pt-C entre Pt et le deuxième ligand pypy ne changent pas de manière significative ( $\sim 0,003$  Å) après la transition  $S_0-T_1$ . Pour les longueurs de liaison intra-ligand, les liaisons les plus affectées sont situées dans les anneaux pyridiniques d'un ligand pypy, ce qui montre que lors de la relaxation  $T_1$ , la redistribution électronique ne se produit que sur ce ligand (liaisons colorées sur la figure 1)

Pour les complexes méthoxy (**Pt-3** et **Pt-4**), Pt-N et Pt-N se réduisant de 0,035 et 0,034Å après transition  $S_0-T_1$ , sont les liaisons les plus affectées autour du métal. Pour les longueurs de liaison de ligand, les déformations les plus importantes se produisent sur les deux ligands pypy.

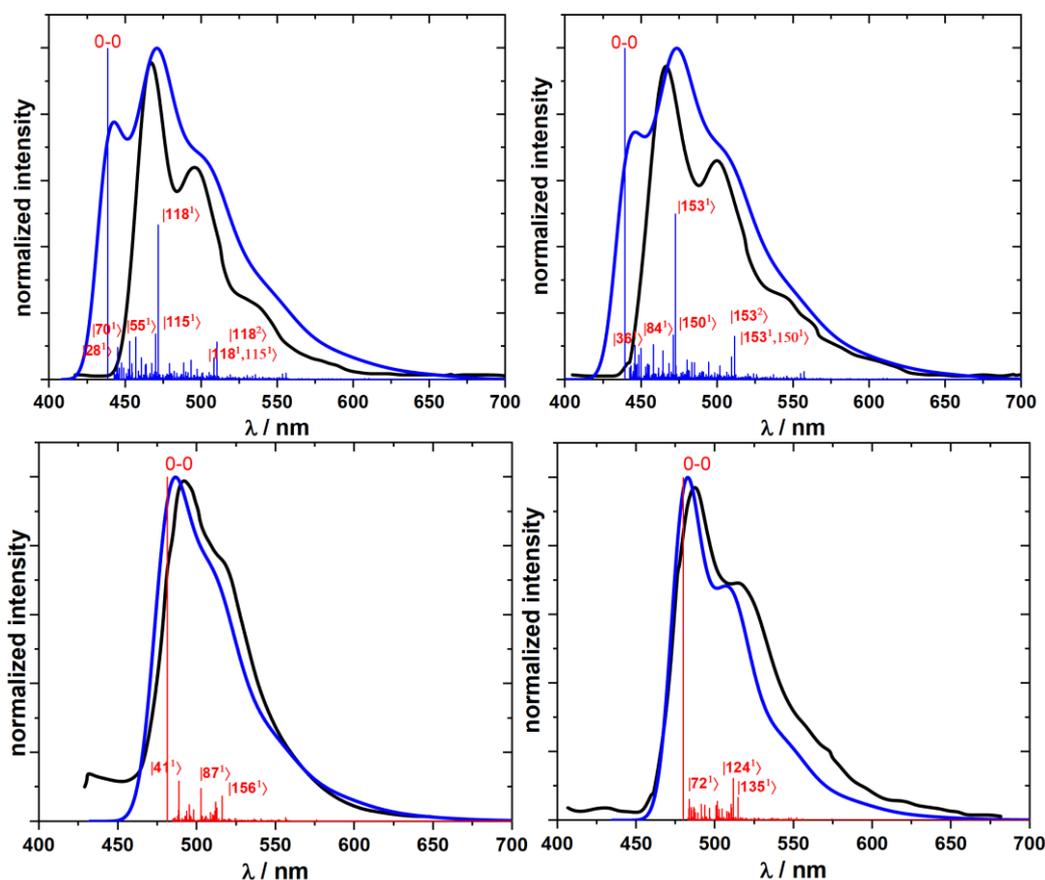
Les visualisations des paires d'orbitales naturelles occupées individuellement (**SONO**) de tous les  $T_1$  montrent que la distribution de la densité de charge est localisée dans un ligand pypy pour **Pt-1** et **Pt-2** et délocalisée sur les deux ligands pypy pour **Pt-3** et **Pt-4** (**Tableau III.6**).

**Tableau III.6:** Les paires SONO du  $T_1$  optimisées obtenu avec UB3PW91.



### III.6 Propriétés phosphorescentes

Les spectres de phosphorescence des quatre complexes étudiés ont été modélisés à l'aide de la méthode AH et superposés aux spectres expérimentaux à des fins de comparaison (Figure 4).



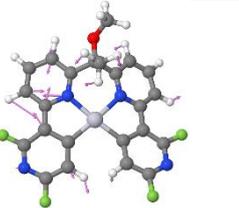
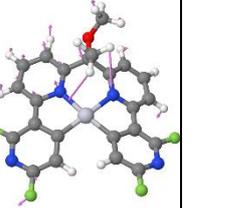
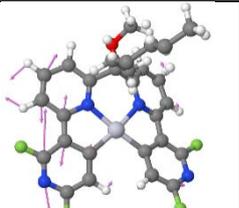
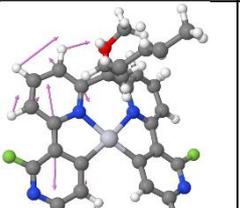
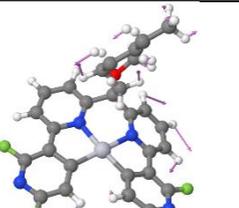
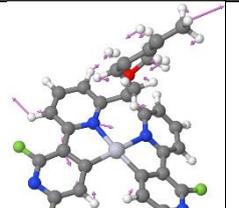
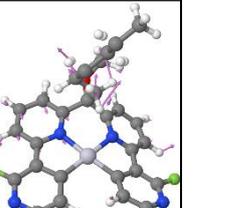
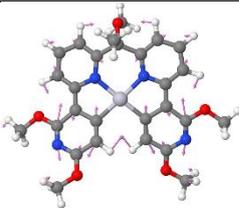
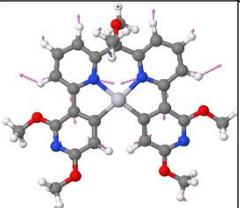
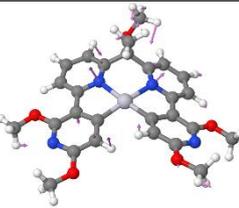
**Figure III.4** : Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés.

Les spectres de phosphorescence simulés des quatre complexes reproduisent bien les spectres expérimentaux. L'introduction du substituant hexyle avec du méthyle au niveau du lieu ne modifie pas la forme des spectres **Pt-1** et **Pt-3**.

Tout en remplaçant les atomes de fluor par des groupes méthoxy, le rouge décale les spectres de phosphorescence de **Pt-1** et **Pt-2**.

Les modes normaux impliqués dans la structure vibronique sont rapportés dans le tableau 6 et représentés graphiquement dans même tableau.

**Tableau III.7** : Les modes normaux des quatre complexes impliqués dans la transition  $s_0-T_1$  obtenus avec B3PW91.

<b>Pt-1</b>				
				
1608 cm <sup>-1</sup> 118	1536 115	933 cm <sup>-1</sup> 70	736 cm <sup>-1</sup> 55	335 cm <sup>-1</sup> 28
<b>Pt-2</b>				
				
1607 cm <sup>-1</sup> 153	1535 150	1235 cm <sup>-1</sup> 112	933 cm <sup>-1</sup> 84	337 cm <sup>-1</sup> 36
<b>Pt-3</b>				
				
1609 cm <sup>-1</sup> 156	1011 cm <sup>-1</sup> 87	358 cm <sup>-1</sup> 41		

Les modes normaux avec des fréquences inférieures à 150 cm<sup>-1</sup> ont été effacés pour obtenir des progressions de spectre suffisantes (> 95 % pour tous les complexes)

Pour **Pt-1** et **Pt-2**, la bande la plus intense simulée à ~470 nm n'est pas contribué par la transition 0-0 mais avec les modes 118 et 115 pour **Pt-1** et avec 153 et 150 pour **Pt-2**, qui ont une intense coller près de 470 nm. Tous ces modes correspondent à des vibrations dans le plan localisées dans un ligand ppy attribué à la *breathing* des anneaux ppy et à la *bending* C-H, et sont attribués à la bande intense observée dans les spectres **Pt-1** et **Pt-2**.

L'épaule simulé à ~500 nm est apporté par les modes  $|118^2\rangle$  et  $|118^1|115^1\rangle$  pour **Pt-1** et par les modes  $|153^2\rangle$  et  $|153^1|150^1\rangle$  pour **Pt-2**. Notant que  $|n^2\rangle$  correspond au cas où le mode de vibration n est à  $v=2$  et  $|n^1|m^1\rangle$  est une combinaison du mode de vibration n à  $v=1$  avec le mode de vibration m à  $v=1$ . Ces modes de vibration peuvent être attribués à la bande faible observée à 495 nm (**Pt-1**) et 500 nm (**Pt-2**).

Les bandes simulées à 442 nm (**Pt-1**) et 444 nm (**Pt-2**) qui n'ont pas été enregistrées expérimentalement, sont apportées avec la transition 0-0 et le mode 28 (**Pt-1**) et 36 (**Pt-2**).

Pour les complexes méthoxy, la bande intense simulée à **Pt-3** (486 nm) et **Pt-4** (484 nm) est due à la transition 0-0. Et les absorptions intenses observées respectivement à 497 et 466 nm sont bien reproduites avec les spectres AH.

Les couleurs de phosphorescence des quatre complexes ont été étudiées selon le système de couleurs CIE-1931. Le programme de calcul de couleur a été utilisé pour générer les coordonnées CIE (x, y) à partir de spectres simulés (AH) et également à partir de spectres expérimentaux numérisés à des fins de comparaison (tableau 8).

**Tableau III.8** : Longueurs d'onde de phosphorescence et les coordonnées CIE (x, y) à partir de spectres simulés (AH) calculées et expérimentales des complexes étudiés calculées avec B3PW91

	<b>Pt-1</b>		<b>Pt-2</b>		<b>Pt-3</b>		<b>Pt-4</b>	
	AH	Exp	AH	Exp	AH	Exp	AH	Exp
$\lambda/\text{nm}$	498 470 442	495 466	500 473 444	500 466	510 486	515 494	510 484	515 490
CIE $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.17 \\ 0.22 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.15 \\ 0.26 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.17 \\ 0.24 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.17 \\ 0.29 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.17 \\ 0.47 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.16 \\ 0.46 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.17 \\ 0.50 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.2 \\ 0.47 \end{pmatrix}$

Comme illustré dans le diagramme de chromaticité CIE, les coordonnées simulées et expérimentales (x, y) sont situées dans la même région de couleur des Horseshoe. Ce qui signifie que la méthode AH/FC reproduit bien les couleurs de phosphorescence observées de tous les complexes.

Les complexes de fluor **Pt-1** et **Pt-2** présentent une couleur bleu vif clair tandis que les deux complexes méthoxy **Pt-3** et **Pt-4** présentent une couleur vert clair de printemps. Le remplacement du groupe méthyle par un groupe hexyle ne modifie pas de manière significative les coordonnées CIE (x, y) de **Pt-1** et **Pt-3** et n'affecte donc pas leurs couleurs de phosphorescence.

## Référence

- [1] : Usuki, T., Uchida, H., Omoto, K., Yamanoi, Y., Yamada, A., Iwamura, M., Nozaki, K., & Nishihara, H. (2019). Enhancement of the photofunction of phosphorescent Pt(II) cyclometalated complexes driven by substituents: solid-state luminescence and circularly polarized luminescence. *The Journal of Organic Chemistry*, 84(17), 10749–10756. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01285>.
- [2] : Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [3] : Boukabene, M., Brahim, H., Hadji, D., & Guendouzi, A. (2020). Theoretical study of geometric, optical, nonlinear optical, UV–Vis spectra and phosphorescence properties of iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl) pyridyl. *Theoretical Chemistry Accounts*. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-2560-9>.
- [4] : Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8822>.
- [5] : Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a manyelectron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.16533>.
- [6] : Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- [7] : Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299. <https://doi.org/10.1063/1.448975>.
- [8] : Latouche, C., Palazzetti, F., Skouteris, D., & Barone, V. (2014). High-accuracy vibrational computations for transition metal complexes including anharmonic corrections : Ferrocene ruthenocene, and osmocene as test cases. *Journal of Chemical Theory Computation*, 10(10), 4565–4573. <https://doi.org/10.1021/ct5006246>.
- [9] : Latouche, C., Skouteris, D., Palazzetti, F., & Barone, V. (2015). TD-DFT Benchmark on inorganic Pt(II) and Ir(III) complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(7), 3281–3289. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00257>.
- [10] : Naoui, M., Brahim, H., & Guendouzi, A. (2020). Theoretical investigation on green emitting heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes with fluorinated 2-phenylpyridine

ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 398, 112624. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112624>.

[11] : Cancès, E., Mennucci, B., & Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model : Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8), 3032. <https://doi.org/10.1063/1.474659>.

[12] : Cossi, M., Barone, V., Mennucci, B., & Tomasi, J. (1998). Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. *Chemical Physics Letters*, 286(3–4), 253–260. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00106-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00106-7).

[13] : Allouche, A.-R. (2010). Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32(1), 174–182. <https://doi.org/10.1002/jcc.21600>.

[14] : Licari, D., Baiardi, A., Biczysko, M., Egidi, F., Latouche, C., & Barone, V. (2014). Implementation of a graphical user interface for the virtual multifrequency spectrometer : The VMS-Draw tool. *Journal of Computational Chemistry*, 36(5), 321–334. <https://doi.org/10.1002/jcc.23785>.

[15] : Frisch, M. J., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., ... Fox, D. J. (2009). Gaussian 09. Gaussian Inc.

[16] : Martin R L, Natural transition orbitals, *The Journal of Chemical Physics* 118 (11) (2003) 4775-4777. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1558471>

[17] : O'Boyle N M, Tenderholt A L and Langner K M, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J Comput Chem* 29 (5) (2008) 839-845. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20823>

[18] : Licari D, Baiardi A, Biczysko M, Egidi F, Latouche C and Barone V, Implementation of a graphical user interface for the virtual multifrequency spectrometer: The VMS-Draw tool, *J Comput Chem* 36 (5) (2014) 321-334. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23785>

[19] : Hanwell M D, Curtis D E, Lonie D C, Vandermeersch T, Zurek E and Hutchison G R, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *Journal of Cheminformatics* 4 (1) (2012) 17. <http://dx.doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.

**[20]** : Lee C, Zaen R, Park K-M, Lee K H, Lee J Y and Kang Y, Blue phosphorescent platinum complexes based on tetradentate bipyridine ligands and their application to organic light-emitting diodes (OLEDs), *Organometallics* 37 (24) (2018) 4639-4647.

## Conclusion générale

Dans ce travail, les propriétés structurales, optiques et de phosphorescentes des huit complexes cyclométallisés de Pt ont été étudiées au niveau B3PW91 et TD-B3PW91. Parmi ces huit complexes, quatre sont de type (R-thpy)Pt(acac) et quatre d'autres sont de type [dRpypy—C(OCH<sub>3</sub>)R'—dRpypy]Pt.

Les paramètres géométriques calculés des quatre complexes (R-thpy)Pt(acac) reproduisent bien les valeurs expérimentales. Les visualisations orbitales naturelles et la comparaison de géométrie ( $S_0$ - $T_1$ ) montrent que  $T_1$  des quatre complexes correspond au transfert de charge intra-ligand (thpy). Les spectres d'absorption simulés se concordent avec les spectres expérimentaux dans la région visible et la région UV. Les principales absorptions ont été attribuées selon les analyses NTO. Les spectres de phosphorescence FC/AH sont structurés et ont les mêmes signatures expérimentales. L'introduction de la chaîne latérale n'affecte pas beaucoup les longueurs d'onde de phosphorescence. Les deux bandes intenses observées en région orange sont très bien reproduites. Les principaux modes normaux contribuant aux bandes intenses ont été identifiés. Les contributions vibroniques les plus intenses à la transition  $T_1$ - $S_0$  sont localisées dans les fragments de pyridine et de thiophène. Ce résultat est en bon accord avec le processus de relaxation de  $T_1$  qui ne se produit que sur le ligand thpy. Les coordonnées CIE montre que tous les complexes présentent une couleur de phosphorescence orange et reproduisent donc correctement les couleurs expérimentales.

Pour la deuxième série de complexe de type [dRpypy—C(OCH<sub>3</sub>)R'—dRpypy]Pt, toutes les géométries optimisée adoptent une structure plane carrée déformée autour du métal. Les longueurs de liaison calculées et les angles de liaison sont en accord avec les valeurs expérimentales. Concernant les orbitales FMOs, Les niveaux d'énergie des complexes fluorés sont inférieurs à ceux contenant des groupes méthoxy à la place des atomes de fluor en raison du caractère attracteur d'électrons des atomes de fluor. Pour les spectres UV-vis, B3PW91 reproduit bien les résultats les principales caractéristiques des spectres observés. Le remplacement du groupe méthyle par un groupe hexyle ne modifie pas la forme des spectres simulés et expérimentaux. Alors que le remplacement des quatre atomes de fluor par quatre groupes méthoxy affecte l'allure du spectre. Les principales absorptions ont été attribuées sur la base des analyses NTO. L'introduction de substituants méthyle/hexyle au niveau du lieu entre les ligands pypy ne modifie pas les structures géométriques des quatre  $T_1$ . Tandis que les substitutions sur les deux ligands pyridiniques, induit une légère modification autour du métal et sur les liaisons intra-pypy ligand. Les spectres de phosphorescence simulés sont similaires

aux spectres expérimentaux. L'introduction du substituant hexyle et du méthyle sur le lieu n'affecte pas l'allure des spectres. Le remplacement des atomes de fluor par des groupes méthoxyle décale les spectres de phosphorescence de **Pt-1** et **Pt-2** vers le rouge.



# Theoretical investigation on orange-emitting cyclometalated platinum (II) complexes containing organosilyl/organocarbon-substituted 2-(2-thienyl)pyridine ligands

Hadj Mezouar<sup>1,2</sup> · Houari Brahim<sup>1</sup>

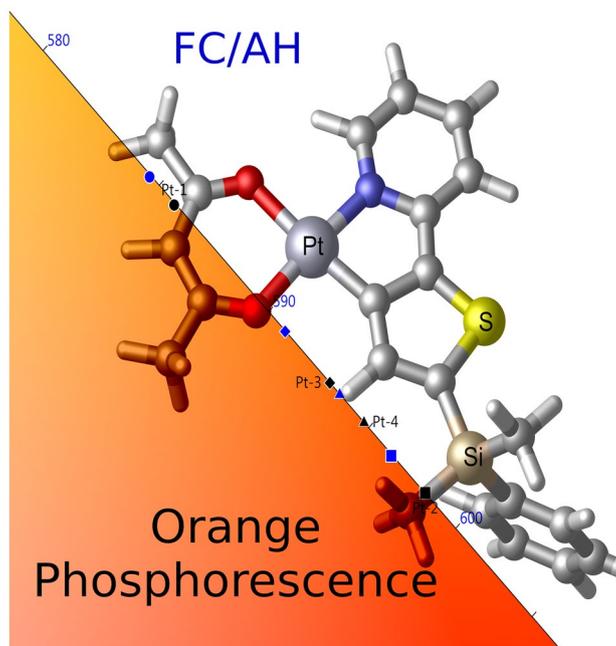
Received: 11 December 2021 / Accepted: 17 February 2022

© The Author(s), under exclusive licence to European Photochemistry Association, European Society for Photobiology 2022

## Abstract

This paper presents a theoretical investigation of structural, optical, and phosphorescence properties of four cyclometalated Pt(II) complexes containing substituted 2-(2-thienyl)pyridine ligands using DFT and TD-DFT methods. Geometrical parameters of ground states were calculated and compared with available experimental data. Electronic absorptions were studied and assigned in terms of natural transition orbitals. Phosphorescence spectra have been simulated with adiabatic Hessian and adiabatic shift approaches according to the Franck–Condon approximation. Theoretical and experimental results agree and show that the four complexes exhibit two intense bands in orange region. Main normal modes involved in phosphorescence bands were analyzed and assigned.

## Graphical abstract



**Keywords** TD-DFT · Platinum · Complexes · Absorption · Phosphorescence · Organosilyl · Organocarbon

✉ Houari Brahim  
brahim.h@outlook.com

Extended author information available on the last page of the article

## 1 Introduction

Cyclometalated platinum (II) complexes have been extensively studied in the past two decades for use in different domain and application e.g. photoredox catalytic reaction, bioimaging, sensors and as emitters for organic light emitting diodes (OLEDs) [1–9]. Platinum (II) and iridium (III) complexes containing 2-phenylpyridyl (ppy) have been widely investigated due to their high luminescence efficiencies and stability [10, 11]. To improve luminescence quantum yield of these complexes, scientists have focused their studies on replacing phenyl and/or pyridine of ppy by another aromatic group (such as thiophene, picolinate, and Schiff base) [12–15] or by introducing electron donating and/or withdrawing groups at different site in ppy ligand [16–18]. Also, combination of C<sup>N</sup> type ligands with acac ligand has also been considered to modify the optical properties of platinum complexes, notably the character of the lowest excited states to obtain better luminescence efficiency and tunable emission color [19–21]. Moreover, symmetry around metal ion plays an important role to enhancing the performance phosphorescent properties of platinum complexes [22–24].

Usuki and all have synthesized and characterized four cyclometalated Pt(II) complexes (thpy)Pt(acac) (**Pt-1**), (R-thpy)Pt(acac) (**Pt-2**), (R'-thpy)Pt(acac) (**Pt-3**) and (R''-(thpy)Pt(acac) (**Pt-4**), with thpy = (2-(2-thienyl)pyridine), acac = acetylacetonate, R = (2-phenylpropan-2-yl), R' = (dimethyl(phenyl)silyl) and R'' = ((2,6-dimethylphenyl)(2-methoxyphenyl)(methyl)silyl) [25]. The structures of the four complexes were determined by X-ray diffraction analysis. Electronic absorption spectra, emission spectra and phosphorescence quantum yield were investigated. The authors studied effects of the introduction of a sidechain containing tetrahedral silicon or carbon fragments (R, R' and R'') to thpy ligand on the phosphorescence properties of (thpy)Pt(acac) complex in solution and in the solid state. They reveal that all complexes exhibited orange emission bands between 500 and 800 nm with high phosphorescence efficiency. In this work, we studied the structural, optical and phosphorescence properties of **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** complexes by mean density functional theory (DFT) and its time-dependent extension (TD-DFT) methods. Our study provides detailed information on structural and electronic properties of the ground state ( $S_0$ ) and the first excited triplet state ( $T_1$ ) of the four complexes. The phosphorescence spectra were studied taking into account the vibronic contributions to  $T_1$ - $S_0$  transition. The vibrational modes responsible for the phosphorescence signatures were identified and assigned.

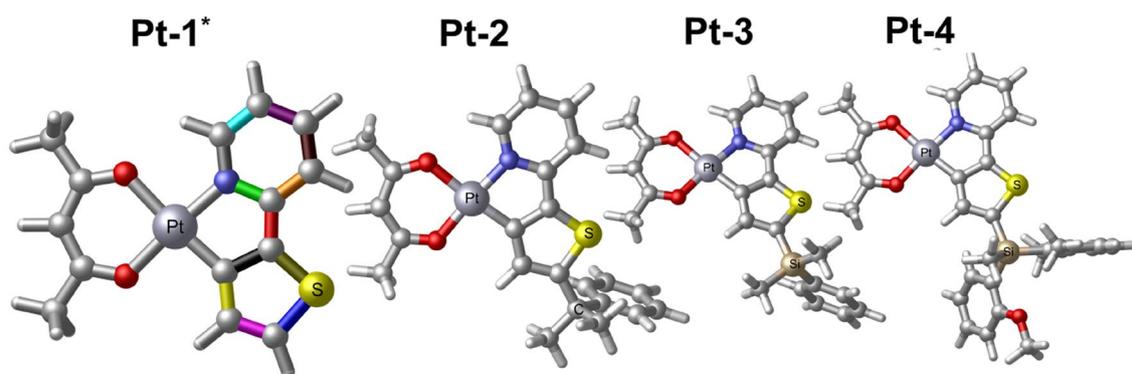
## 2 Computational details

Starting from X-ray geometries, the four complexes **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** were optimized in chloroform using hybrid exchange–correlation functional B3PW91 [26–29]. LANL2DZ [30, 31] base set was employed for all atoms, augmented with *d* polarization functions on C(0.587), N(0.736), S(0.496), and O(0.961), and augmented with *f* polarization functions on Pt(0.993). The “relativistic” HayWat pseudo-potential was used to describe the inner electron of the Pt, Si and S. The choice of this calculation level is justified by the good results obtained in previous work for similar complexes [32–34]. The solvent effects were introduced using the polarizable continuum model (PCM) [35, 36]. Electronic absorption spectra were studied using TD-B3PW91 method with same basis sets used above. All spectra were simulated with Gaussian function (FWHM = 0.35 eV) using Gabedit program [37]. The first triplet excited states  $T_1$  of the studied complexes were optimized using unrestricted DFT (UB3PW91/LANL2DZ) in chloroform. Frequency calculations were performed to confirm that both  $S_0$  and  $T_1$  of all complexes correspond to true minima on the Potential Energy Surface (PES). Phosphorescence wavelengths were computed with  $\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$  and  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$  procedures. To simulate the emission spectra, the vibrational contributions to the  $T_1$ - $S_0$  transition were studied using adiabatic Hessian (AH) and adiabatic shift (AS) approaches according to the Franck–Condon (FC) approximation. Emission spectra were plotted using VMS program [38]. All calculations were performed by Gaussian 09 [39]. We have used Avogadro-1 [37] to get isosurface orbitals and to visualize geometric structures.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Geometric structures and frontier molecular orbitals

Starting from X-ray structures, the geometries of the studied complexes **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** (Fig. 1) were fully optimized in chloroform using B3PW91 functional. Selected bond lengths and angles are given in Table 1 together with experimental values. Around the metal, computed and recorded results agree except for Pt–O<sub>2</sub> bond lengths, the error is about 0.01 Å. For all studied complexes, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, N and C<sub>1</sub> adopt near-square planar arrangement around the platinum, almost coplanar with acac and thpy plans. In all complexes, Pt–O<sub>1</sub> bonds in cis position with pyridine are longer than Pt–O<sub>2</sub> bonds in cis position with thiophene group. For the sidechain,



**Fig. 1** Geometric structures of the four studied complexes obtained with B3PW91. \*Colored bonds used in Table 4

**Table 1** Selected optimized and experimental bond lengths (in Å) and bond angles (in °) of the studied complexes calculated with B3PW91

	<b>Pt-1</b>		<b>Pt-2</b>		<b>Pt-3</b>		<b>Pt-4</b>	
	B3PW91	B3PW91	Exp	B3PW91	Exp	B3PW91	Exp	
Pt–O <sub>1</sub>	2.102	2.104	2.088	2.102	2.081	2.108	2.079	
Pt–O <sub>2</sub>	2.008	2.012	2.004	2.011	2.000	2.011	1.987	
Pt–N <sub>5</sub>	2.004	2.007	2.005	2.007	2.003	2.007	2.008	
Pt–C <sub>1</sub>	1.954	1.958	1.974	1.959	1.957	1.958	1.986	
(C–C) <sup>a</sup>		1.523	1.539	1.879	1.853	1.886	1.873	
(Si–C) <sup>b</sup>		1.541	1.540	1.879	1.870	1.884	1.884	
		1.538	1.540	1.888	1.881	1.894	1.888	
O <sub>1</sub> –Pt–O <sub>2</sub>	91.5	91.5	93.4	91.5	92.9	91.9	93.1	
O <sub>1</sub> –Pt–N	93.2	93.2	92.3	93.4	92.9	93.5	91.0	
C <sub>1</sub> –Pt–O <sub>2</sub>	93.8	93.9	91.9	93.7	92.8	93.6	94.1	
C <sub>1</sub> –Pt–N	81.3	81.2	81.1	81.2	81.2	81.3	81.5	
C <sub>1</sub> –Pt–O <sub>1</sub>	174.6	174.5	173.6	174.7	173.3	174.8	172.4	
O <sub>2</sub> –Pt–N	175.1	175.1	174.1	174.9	174.0	174.9	175.5	

<sup>a</sup>Bond lengths around the tetrahedral carbon (C) of sidechain in **Pt-2**

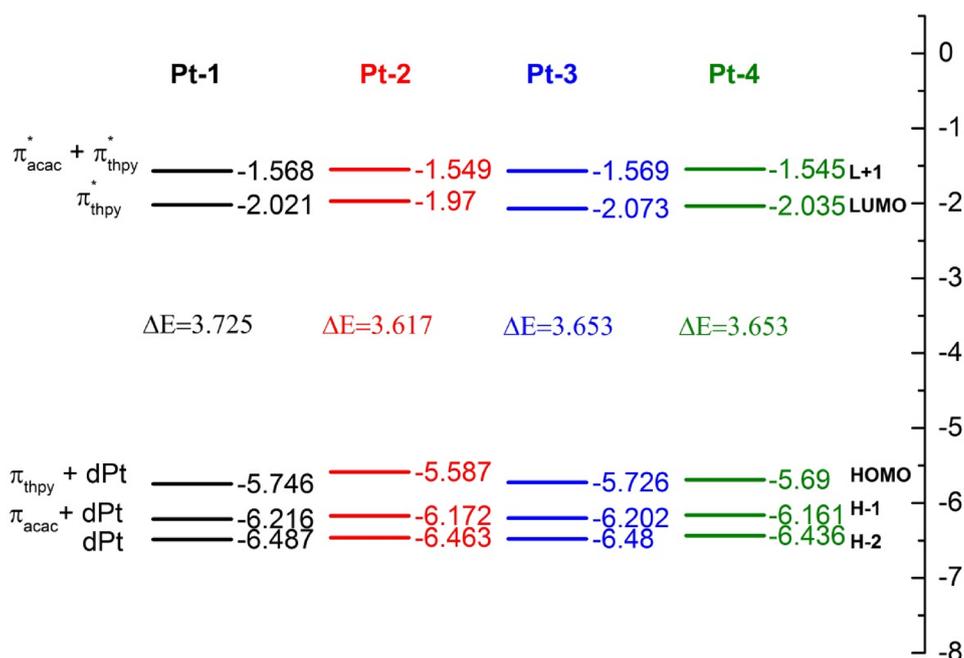
<sup>b</sup>Bond lengths around the tetrahedral silicon (Si) of sidechain in **Pt-3** and **Pt-4**

bond lengths around the tetrahedral carbon (C) in **Pt-2** are shorter (~1.5 Å) than equivalent bond lengths around tetrahedral silicon (Si) in **Pt-3** and **Pt-4** (~1.8 Å), this result agree with experimental values.

Energy gaps and energy levels of selected frontier molecular orbitals (FMOs) and their composition are represented in Scheme 1. As Pt is bonded to four atoms in square planar symmetry, the highest occupied orbitals HOMO, H-1 and H-2 are contributed by a set of dPt orbitals, probably  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  and  $d_{z^2}$ . HOMOs of the studied complexes are composed with a mixed contribution of dPt and  $\pi_{\text{thpy}}$  orbitales, with domination of thiophene moiety orbitals. H-1 orbitals of the four complexes are delocalized over  $\pi_{\text{acac}}$  and dPt orbitals. H-2 orbitals of the four complexes,

computed at ~ -6.4 eV are entirely localized in  $d_z^2$  orbital of Pt. For the lowest unoccupied orbitals, LUMOs of all complexes are delocalized on  $\pi_{\text{thpy}}^*$  orbitals while L + 1 of all complexes are delocalized principally on acetate and thiophene moiety. Noting that the sidechain do not contribute on the FMOs of **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** cited above. The first highest occupied orbitals containing a sidechain contribution have been calculated at -6.90 eV (**Pt-2**), -7.03 eV (**Pt-3**) and -6.52 eV (**Pt-4**). The introduction of the sidechain reduces slightly the energy gap in **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** compared to **Pt-1**. Energy gaps of **Pt-3** and **Pt-4** complexes containing tetrahedral silicon sidechain are equal (3.653 eV) and 0.036 eV larger than tetrahedral carbon sidechain (Scheme 1).

**Scheme 1** Energy gaps, FMO energy levels (eV) and their composition of the studied complexes obtained with B3PW91

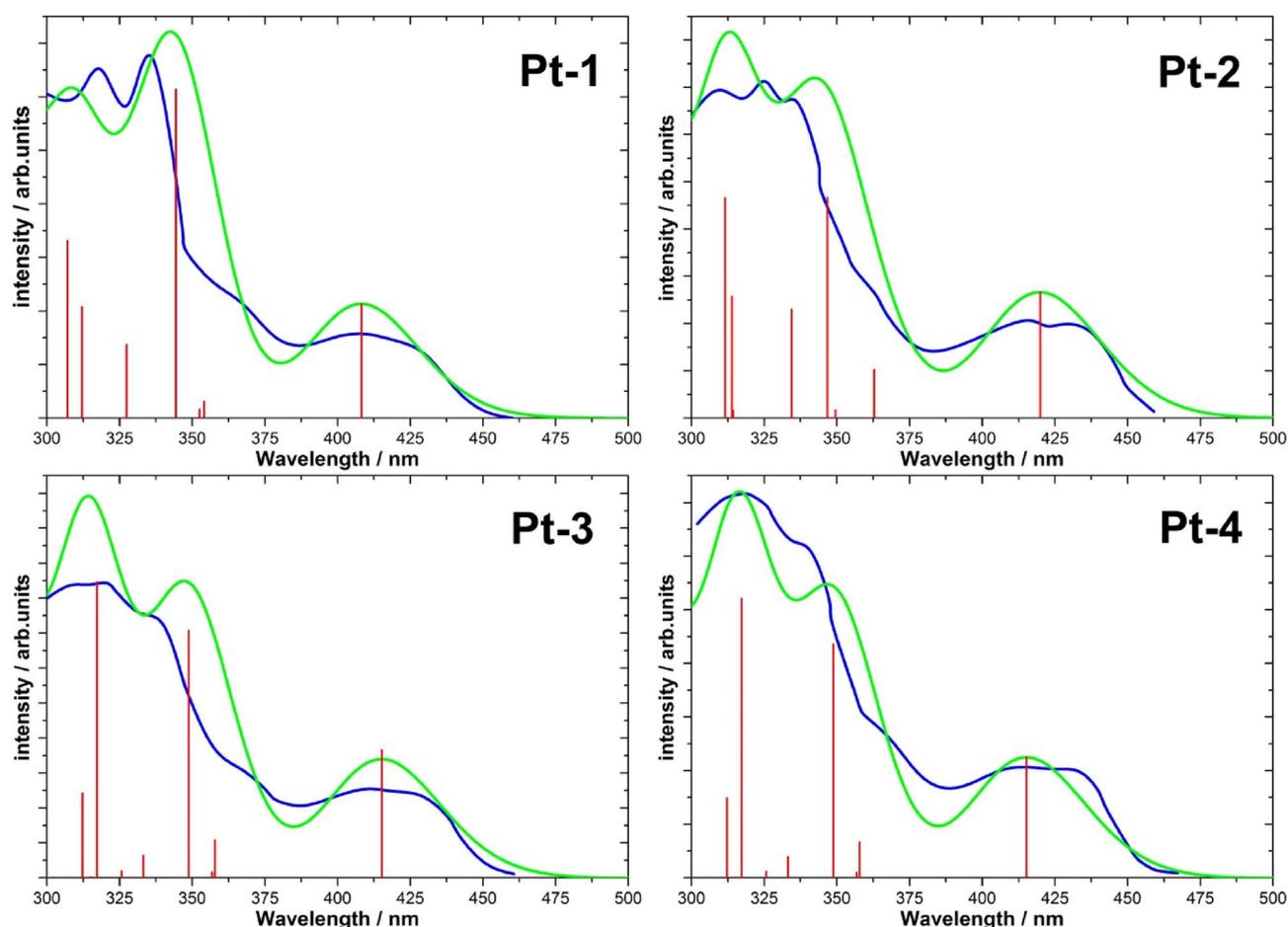


**Table 2** Wavelengths ( $\lambda_{\text{cal}}$  and  $\lambda_{\text{exp}}$ ), oscillator strengths and the character of selected singlet excited states.  $\lambda_{\text{exp}}$  from Ref [25]

	$\lambda_{\text{cal}}$	$f$	Transition	Character	$\lambda_{\text{exp}}$
<b>Pt-1</b>					
$S_1$	408	0.08	HOMO $\rightarrow$ LUMO (93%)	LLCT/MLCT	424
$S_2$	344	0.23	H-1 $\rightarrow$ LUMO (52%) HOMO $\rightarrow$ L+1 (40%)	LLCT/MLCT	
$S_3$	307	0.12	H-3 $\rightarrow$ LUMO (62%) H-1 $\rightarrow$ L+1 (18%)	LLCT/MLCT	316
<b>Pt-2</b>					
$S_1$	419	0.10	HOMO $\rightarrow$ LUMO (94%)	LLCT/MLCT	434
$S_2$	346	0.18	H-1 $\rightarrow$ LUMO (67%) HOMO $\rightarrow$ L+2 (19%)	LLCT/MLCT	
$S_3$	321	0.18	H-3 $\rightarrow$ LUMO (63%) H-1 $\rightarrow$ L+1 (22%)	LLCT/MLCT	326
<b>Pt-3</b>					
$S_1$	415	0.10	HOMO $\rightarrow$ LUMO (93%)	LLCT/MLCT	433
$S_2$	348	0.21	H-1 $\rightarrow$ LUMO (38%) HOMO $\rightarrow$ L+1 (57%)	LLCT/MLCT	
$S_3$	315	0.23	H-3 $\rightarrow$ LUMO (59%) H-1 $\rightarrow$ L+1 (24%)	LLCT/MLCT	319
<b>Pt-4</b>					
$S_1$	415	0.11	HOMO $\rightarrow$ LUMO (93%)	LLCT/MLCT	429
$S_2$	348	0.22	H-1 $\rightarrow$ LUMO (43%) HOMO $\rightarrow$ L+1 (51%)	LLCT/MLCT	
$S_3$	317	0.27	H-4 $\rightarrow$ LUMO (62%) H-1 $\rightarrow$ L+1 (18%)	LLCT/MLCT	319

### 3.2 Electronic absorption spectra

On optimized geometries, low-lying singlet excited states of the four complexes have been studied in the chloroform using B3PW91 functional. Wavelengths, oscillator strengths, assignment and characters of main excited states are given in Table 2 together with experimental values. Simulated absorption spectra of the studied complexes are similar to experimental ones in both visible and UV regions (Fig. 2).  $S_0-S_n$  absorptions were analyzed in term of NTOs (**Pt-1**, **Pt-2** in Table S1 and **Pt-3**, **Pt-4** in Table 3). In the visible region, ( $\lambda > 400$  nm) the absorption spectra of the four complexes exhibit a weak band attributed to  $S_0-S_1$  absorptions, calculated at 408 nm (**Pt-1**), 419 nm (**Pt-2**), 415 nm (**Pt-3**) and 415 nm (**Pt-4**). NTO analyzes show that these absorptions have a mixed character ligand to ligand charge transfer (LLCT) and metal to ligand charge transfer (MLCT) which correspond principally to  $dPt + \pi_{\text{thiophene}}^* \rightarrow \pi_{\text{pyridine}}^*$  transition.  $S_0-S_1$  absorptions are assigned to the weak bands observed experimentally in visible domain of all complex spectra. Two intense absorptions  $S_0-S_2$  and  $S_0-S_3$  were computed in the UV region of all studied complex spectra, with  $\lambda_{\text{cal}}$  lower than 350 nm. According to NTO study,  $S_0-S_2$  absorptions correspond to two NTO pairs with different contribution weights. For **Pt-1** and **Pt-2**, the first Hole–Electron transition (majority)



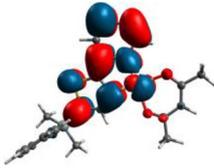
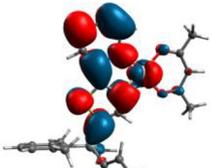
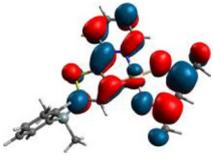
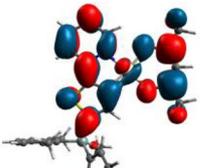
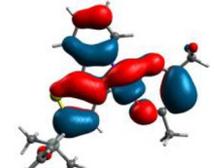
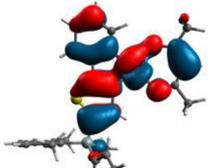
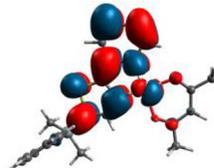
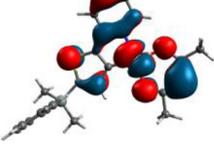
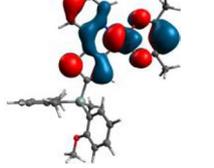
**Fig. 2** Simulated (green) and experimental (blue) electronic absorption spectra of studied complexes. Experimental spectra digitized from ref [25]. The calculations were performed in the presence of the solvent chloroform

occurs principally from acetate moiety orbitals to pyridine orbitals, while the second Hole–Electron transition (minority) occurs from  $d_{Pt} + \pi_{thiophene}$  (Hole) to pyridine orbitals (Electron). For **Pt-3** and **Pt-4**, the introduction of quaternary silicon sidechain swap the two NTO pairs,  $d_{Pt} + \pi_{thiophene} \rightarrow \pi_{pyridine}$  transition (weight = 0.6) become slightly more dominant than  $\pi_{acac} \rightarrow \pi_{py}$  transition (weight = 0.4). For the second intense absorption  $S_0$ – $S_3$ , the two Hole–Electron transitions with large (0.7) and low (0.4) contribution weights have principally a pure LLCT charge transfer character. The large one corresponds to  $\pi_{acac} \rightarrow \pi_{pyridine}$  transition while the weak corresponds to  $\pi_{thpy} \rightarrow \pi_{acac}$  transition. The introduction of sidechain ligand to the reference complex **Pt-1** causes a bathochromic shift of the electronic absorption spectrum without modifying its shape.

### 3.3 First triplet excited state properties

First triplet excited states  $T_1$  of studied complexes have been optimized using UB3PW91 methods. A comparison between selected structural parameters of  $S_0$  and  $T_1$  of **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** complexes is reported in Table 4 and in Fig. 3. Around the metal, Pt– $C_1$  bond length between platinum and the thiophene is the most modified bonds between  $S_0$  and  $T_1$  structures. In  $T_1$  thiophene ligand comes closer to the Pt by 0.025 Å (**Pt-1**), 0.04 Å (**Pt-2**), 0.028 Å (**Pt-3**) and 0.029 Å (**Pt-4**) compared to  $S_0$ . While Pt– $O_2$  and Pt–N bond lengths change by about  $\sim 0.01$  Å in all complexes. Same,  $S_0$ – $T_1$  transition turn pyridine nitrogen closer to the metal by  $\sim 0.01$  Å. Counter to the bond lengths (Pt–ligand) discussed above, Pt– $O_1$  bond length between Pt and acac do not change dramatically after  $S_0$ – $T_1$  transition. After

**Table 3** NTO pairs of selected singlet excited states of **Pt-3** and **Pt-4** obtained with B3PW91

Stat	<b>Pt-3</b>		<b>Pt-4</b>	
	Hole	Electron	Hole	Electron
S1	0.9		0.9	
S4	0.6		0.6	
	0.3		0.3	
S6	0.6		0.6	
	0.3		0.2	

relaxation of  $T_1$ , intra- and inter-deformation occurs in the ligands. The most affected ligand bond lengths are listed in decreasing order of  $|T_1 - S_0|$  (Table 4). Only ligand bond lengths with  $|T_1 - S_0| > 0.001$  are given. As shown in Table 4 (for colored bonds see Fig. 1), the most affected bonds are located in thiophene fragment and in pyridine moiety. This result shows that the electronic redistribution during relaxation process occurs only over thpy ligands. Visualization of unrestricted natural orbitals (NO) shows more clearly the character of all  $T_1$  (Fig. 4). The singly occupied orbital (SONO) pairs show that electron density distribution is delocalized in thpy ligand orbitals. Both geometry comparison

and NO visualization show that  $T_1$  of the four complexes correspond to  $^3\text{LLCT}$ .

### 3.4 Phosphorescence properties

Luminescence properties of the studied complexes were studied in chloroform solution with the same functional and basis sets used previously. Phosphorescence wavelengths ( $\lambda_{\text{max}}$ ) of **Pt-1-Pt-4** were computed adiabatically with  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$  method (Table 5). According to this procedure, the adiabatic transition energy is obtained as difference between the energies of  $T_1$  and  $S_0$  at their optimized geometries. In

**Table 4** Bond lengths (in Å) of  $S_0$  and  $T_1$  of the studied complexes computed with B3PW91. For bond length colors see Fig. 1

Pt-1	Pt-2			Pt-3			Pt-4								
	$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $	$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $	$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $	$S_0$	$T_1$	$ T_1-S_0 $			
Pt-C <sub>1</sub>	1.954	1.93	0.025	Pt-C <sub>1</sub>	1.958	1.918	0.04	Pt-C <sub>1</sub>	1.959	1.931	0.028	Pt-C <sub>1</sub>	1.958	1.929	0.029
Pt-O <sub>2</sub>	2.008	2.025	0.017	Pt-O <sub>2</sub>	2.104	2.088	0.016	Pt-O <sub>2</sub>	2.102	2.112	0.01	Pt-O <sub>2</sub>	2.011	2.022	0.011
Pt-N	2.004	1.994	0.01	Pt-N	2.007	1.991	0.016	Pt-N	2.007	1.995	0.012	Pt-N	2.007	1.995	0.012
Pt-O <sub>1</sub>	2.102	2.103	0.001	Pt-O <sub>1</sub>	2.012	2.018	0.006	Pt-O <sub>1</sub>	2.011	2.021	0.01	Pt-O <sub>1</sub>	2.108	2.111	0.003
C-C <sub>black</sub>	1.395	1.483	0.088	C-C <sub>black</sub>	1.393	1.449	0.056	C-C <sub>black</sub>	1.395	1.482	0.087	C-C <sub>black</sub>	1.396	1.482	0.086
S-C <sub>blue</sub>	1.737	1.793	0.056	C-C <sub>bron</sub>	1.391	1.431	0.04	S-C <sub>blue</sub>	1.749	1.815	0.066	S-C <sub>blue</sub>	1.748	1.815	0.067
C-C <sub>red</sub>	1.436	1.395	0.041	S-C <sub>blue</sub>	1.755	1.788	0.033	C-C <sub>red</sub>	1.44	1.396	0.044	C-C <sub>red</sub>	1.44	1.396	0.044
N-C <sub>green</sub>	1.375	1.412	0.037	N-C <sub>grey</sub>	1.346	1.369	0.023	N-C <sub>green</sub>	1.375	1.41	0.035	C-C <sub>yellow</sub>	1.427	1.398	0.029
C-C <sub>yellow</sub>	1.429	1.403	0.026	C-C <sub>red</sub>	1.436	1.415	0.021	C-C <sub>yellow</sub>	1.428	1.4	0.028	C-C <sub>orange</sub>	1.404	1.425	0.021
C-C <sub>mauve</sub>	1.403	1.423	0.02	C-C <sub>yellow</sub>	1.43	1.41	0.02	C-C <sub>orange</sub>	1.404	1.425	0.021	C-C <sub>mauve</sub>	1.402	1.422	0.02
C-C <sub>orange</sub>	1.405	1.425	0.02	N-C <sub>green</sub>	1.376	1.394	0.018	C-C <sub>mauve</sub>	1.402	1.421	0.019	C-C <sub>pink</sub>	1.39	1.405	0.015
C-C <sub>bron</sub>	1.391	1.378	0.013	C-C <sub>cyan</sub>	1.391	1.408	0.017	C-C <sub>pink</sub>	1.389	1.404	0.015	C-C <sub>bron</sub>	1.392	1.378	0.014
C-C <sub>pink</sub>	1.378	1.391	0.013	S-C <sub>olive</sub>	1.744	1.73	0.014	C-C <sub>bron</sub>	1.392	1.378	0.014	N-C <sub>grey</sub>	1.346	1.341	0.01

**Table 5** Computed and experimental phosphorescence wavelengths of the studied complexes calculated with B3PW91

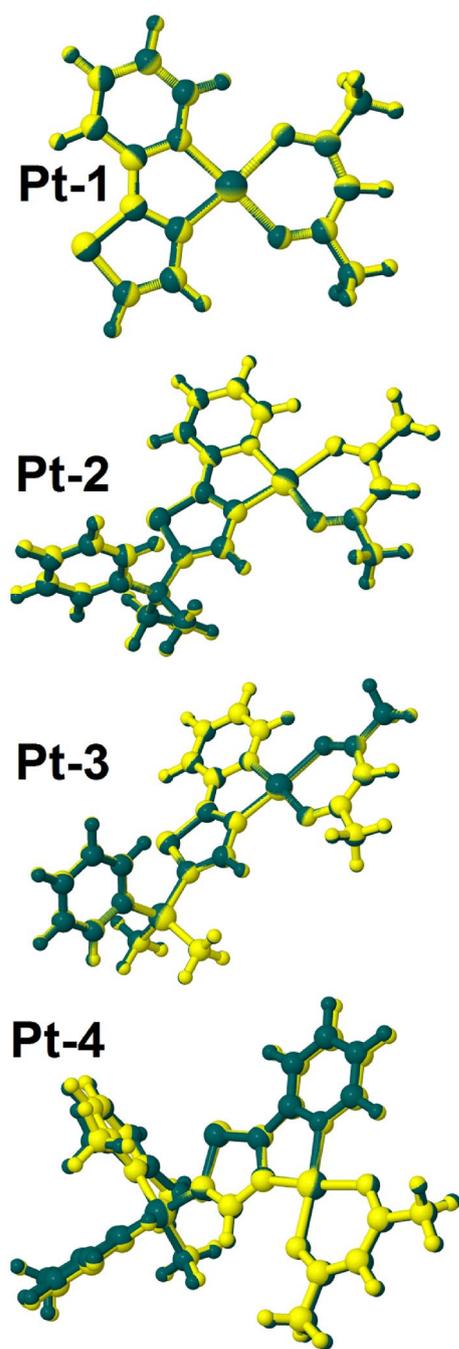
	$\Delta SCF^{adiab}$	0-0	AS	AH	Exp
Pt-1	582	558	684, 630	560, 603	560, 607
Pt-2	607	583	609, 660	586, 630	579, 626
Pt-3	596	572	600, 649	576, 620	574, 622
Pt-4	596	575	602, 650	580, 623	577, 626

addition, zero-point vibrational energy (ZPVE) corrections have taken in account to get 0-0 wavelengths. Experimentally the four complexes exhibit two intense bands ( $\alpha$  and  $\beta$ ) in the orange region 560–626 nm. Wavelengths computed with  $\Delta SCF^{adiab}$  are intermediate between the wavelengths of the two intense bands observed in each complex spectrum. ZPVE corrections do not reproduce the experimental values, indeed 0-0 transition wavelengths are blue shifted compared to  $\Delta SCF^{adiab}$ . One photon phosphorescence spectra of the four complexes were simulated using the Franck-Condon approximation taking in account vibronic contribution to  $S_0-T_1$  transition.

**Table 6** Frequencies of selected vibrational modes (in  $cm^{-1}$ )

Modes	Pt-1		Pt-2		Pt-3		Pt-4				
	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$	$S_0$	$T_1$			
20	425	394	43	616	585	44	620	587	63	618	597
28	633	585	47	665	645	52	702	698	70	708	699
34	725	698	51	706	701	86	1128	1101	111	1103	1099
54	1139	1135	83	1117	1109	92	1222	1214	121	1223	1212
55	1172	1149	92	1260	1244				161	1607	1557
58	1300	1229	118	1537	1523						

Simulated phosphorescence spectra of the studied complexes modelled with AH and AS are given in Fig. 5 with the digitized experimental spectra. Sufficient spectrum progressions were obtained for all complexes Pt-1 (99%), Pt-2 (98%), Pt-3 (97%) and Pt-4 (92%). As shown in Fig. 5, both AH and AS phosphorescence spectra are structured and have the same experimental signatures, indeed the two intense bands  $\alpha$  and  $\beta$  observed in orange region are very well reproduced. Emission energies computed with AS are red shifted compared to AH and experimental emission energies with deviations from 20 to 30 nm. While the wavelengths of the two intense bands calculated using AH are very close to the experimental ones with a small average errors less than 6 nm. Phosphorescence bands of Pt-2, Pt-3 and Pt-4 are slightly red shifted compared to Pt-1 which mean that introduction of the sidechain do not affect greatly the emission wavelengths. To accurately determine the emissions colors of studied complexes, color phosphorescence of the four complexes were determined according to *Commission Internationale de l'Eclairage* 1931 (CIE-1931) color system. CIE (x,y) coordinates were generated from simulated and experimental spectra using Color-calculator tool



**Fig. 3** Superimposed  $T_1$  and  $S_0$  geometries of the studied complexes obtained with B3PW91

(Osram Sylvania). As shown in Fig. 6, all CIE coordinates are generated in orange region of horseshoes which meaning that all complexes exhibit orange phosphorescence color and therefore reproduce correctly the experimental colors. However, calculated  $(x, y)$  coordinates with AH/FC slightly differs from the experimental ones.

The main normal modes involved in the vibronic structure are listed in Table 6 and represented graphically in Table S2. Normal modes were selected according to their contribution intensity in stick spectra (Fig. 5). For all the complexes, the intense bands ( $\alpha$ ) calculated above 600 nm with AH/FC are contributed by 0–0 transition. The second intense bands ( $\beta$ ) computed at less than 600 nm for all emission spectra are composed of a blend of several vibrational modes. For the complex **Pt-1**, normal modes 28 ( $585\text{ cm}^{-1}$ ), 34 ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), 54 ( $1135\text{ cm}^{-1}$ ), 55 ( $1149\text{ cm}^{-1}$ ) and 58 ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ) have the most intense stick. All these modes correspond to in-plane vibrations localized in thpy ligand. Normal mode 20 and 28 are assigned principally to C–H pending and to C–C breathing from thiophene and pyridine ligands coupled with C–Pt–N and C–S–C scissoring. The most intense normal mode 34 can be assigned to the breathing of the aromatic pyridine ring and to symmetric stretching of C–C and C–S bonds in thiophene ring. For **Pt-2**, the normal modes 43 and 47 computed at  $585$  and  $645\text{ cm}^{-1}$  correspond to in-plane vibration of the pyridine, to the breathing of phenyl ring and the wagging of methyl groups of the sidechain. Mode 51, represents the most intense vibronic contribution to  $\beta$  band. This mode corresponds to the in-plane bending (scissoring) of pyridine and thiophene fragments. Modes 83 and 92 correspond principally to displacements of the hydrogen atoms of thpy ligand while mode 118 corresponds to C–C stretching and C–H bending of pyridine group. For **Pt-3** the intense band  $\beta$  is ascribed to normal modes 44 ( $587\text{ cm}^{-1}$ ), 52 ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), 86 ( $1228\text{ cm}^{-1}$ ) and 92 ( $1122\text{ cm}^{-1}$ ). Mode 44 which has the most intense stick corresponds to in-plane pending of pyridine and thiophene atoms mixed with wagging of  $-\text{CH}_3$  fragments. The second intense stick (mode 92) corresponds to in-plane C–H scissoring from pyridine and thiophene ligands. For **Pt-4**, modes 56, 70, 121 and 161 are assigned to the intense band  $\beta$ . Mode 70 which has the most intense stick corresponds to in-plane scissoring of pyridine and thiophene atoms. While mode 121 corresponds to C–H bending of pyridine mixed with C–C stretching of

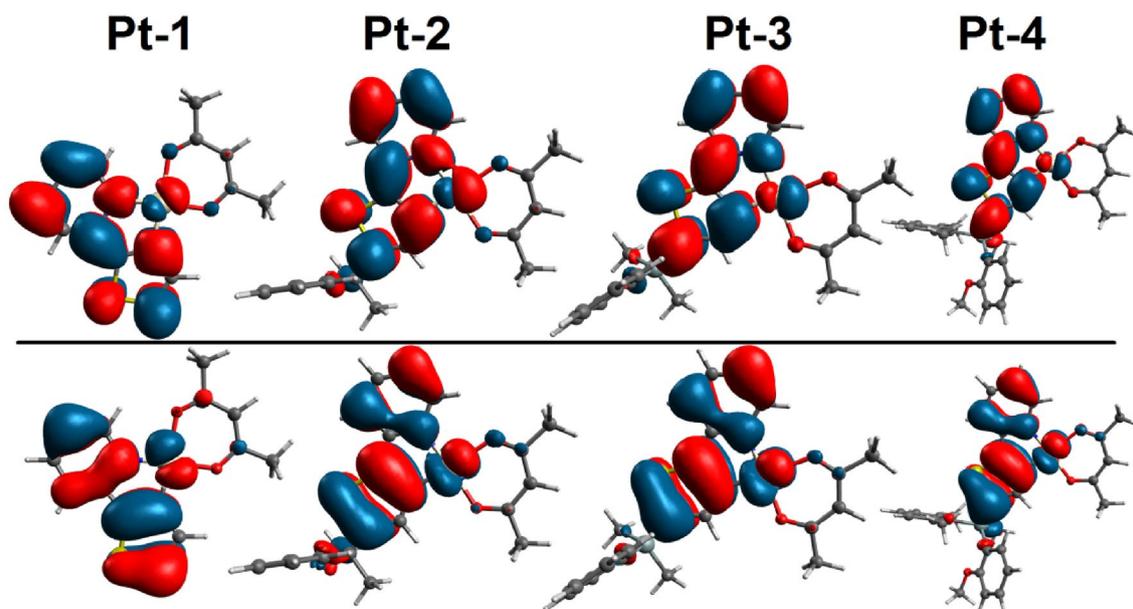


Fig. 4 SONO pairs of the optimized  $T_1$  obtained with UB3PW91

thiophene. Finally, for the four complexes **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** the most intense vibronic contributions to  $T_1-S_0$  transition are located in pyridine and thiophene fragments. This result is in good agreement with the relaxation process of  $T_1$  which occurs only over thpy ligand (see Sect. 3.3.).

#### 4 Conclusion

In this paper, structural, optical and phosphorescence properties of **Pt-1**, **Pt-2**, **Pt-3** and **Pt-4** were studied using B3PW91 and TD-B3PW91 methods. Calculated geometric

parameters reproduced nicely the experimental values. Natural orbital visualizations and geometry comparison ( $S_0-T_1$ ) show that  $T_1$  of the four complexes correspond to intra-ligand (thpy) charge transfer. Simulated absorption spectra agree with experimental ones in both visible and UV regions. Main absorptions were assigned according to NTO analyzes. FC/AH phosphorescence spectra are structured and have the same experimental signatures. The introduction of the sidechain does not affect greatly the phosphorescence wavelengths. The two intense bands observed in orange region are very well reproduced. Main normal modes contributing to the intense bands were identified.

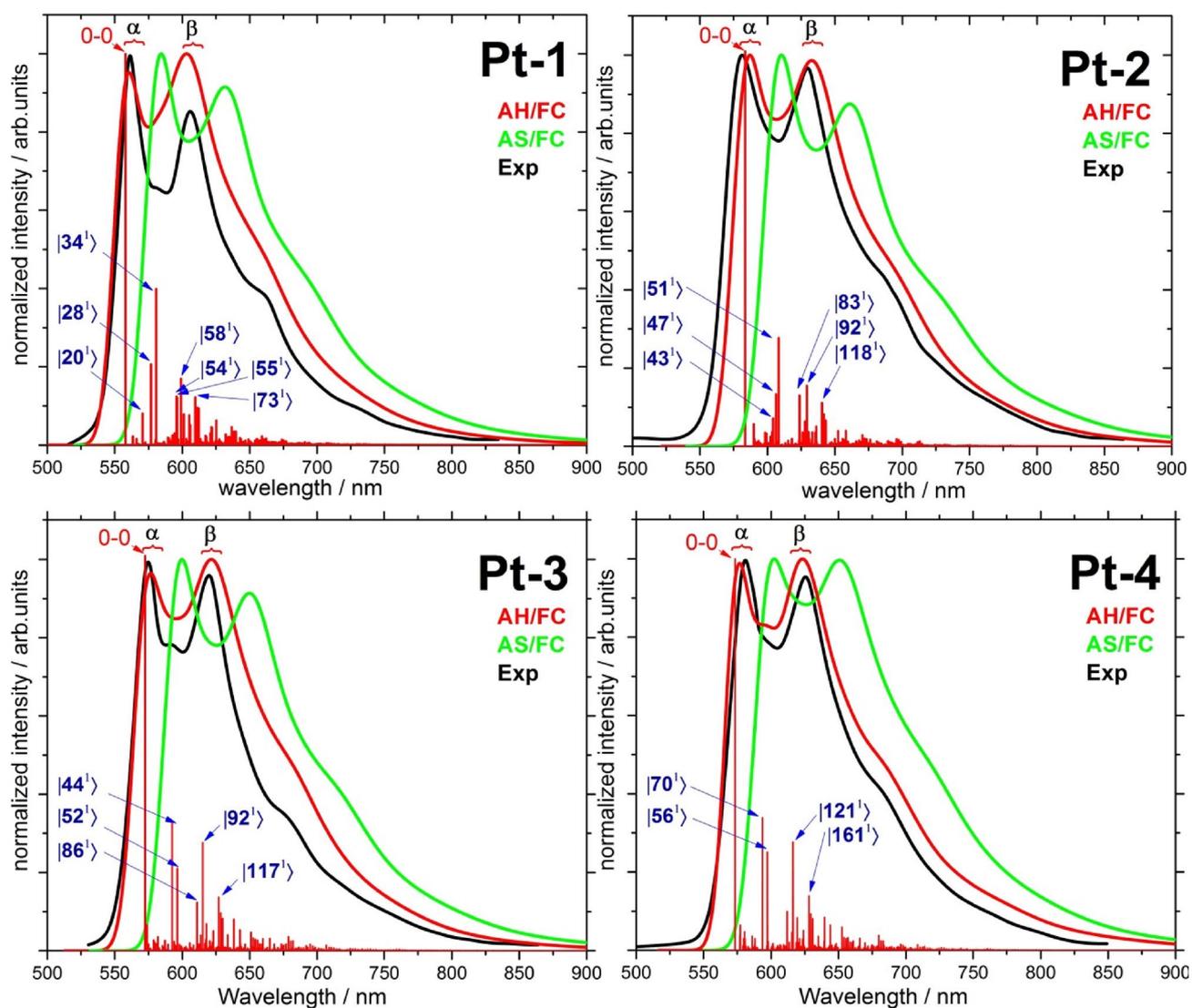
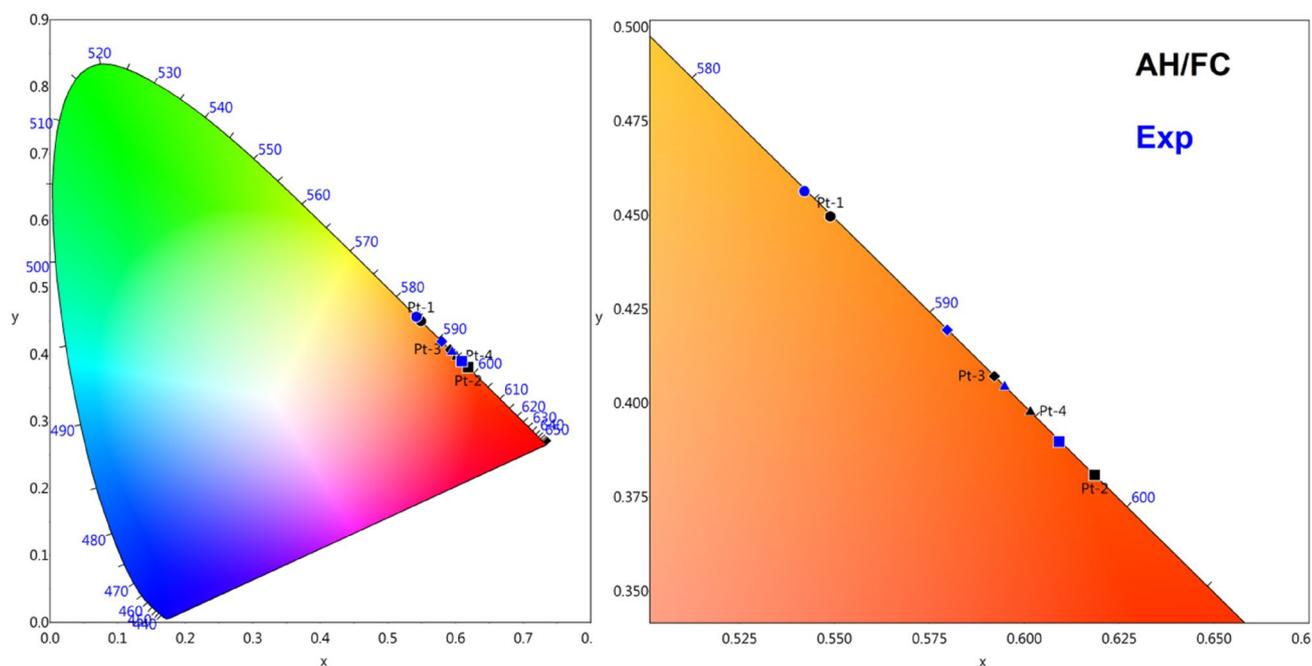


Fig. 5 Simulated and experimental [25] phosphorescence spectra of the studied complexes



**Fig. 6** Horseshoe CIE 1931 color space chromaticity diagrams of studied complexes (left). Zoom of orange region (right)

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00192-5>.

**Acknowledgements** The authors thank the directorate general for scientific research and technological development (DGRSDT), the thematic research agency in science and technology (ATRST) for funding.

**Funding** This work is part of *Projets de Recherche Formation-Universitaire* (PRFU, MESRS, Algeria) supported by the directorate general for scientific research and technological development (DGRSDT, [www.dgrsdtdz](http://www.dgrsdtdz)) and the thematic research agency in science and technology (ATRST, [www.atrst.dz](http://www.atrst.dz)). PRFU code: B00L01UN200120190002.

## Declarations

**Conflict of interest** On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

## References

- Barbosa, H. F. G., Attjioui, M., Ferreira, A. P. G., Moerschbacher, B. M., & Cavalheiro, É. T. G. (2020). New series of metal complexes by amphiphilic biopolymeric Schiff bases from modified chitosans: Preparation, characterization and effect of molecular weight on its biological applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *145*, 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.153>
- Casado-Sánchez, A., Uygur, M., González-Muñoz, D., Aguilar-Galindo, F., Nova-Fernández, J. L., Arranz-Plaza, J., Díaz-Tendero, S., Cabrera, S., Mancheño, O. G., & Alemán, J. (2019). 8-Mercaptoquinoline as a ligand for enhancing the photocatalytic activity of Pt(II) coordination complexes: reactions and mechanistic insights. *The Journal of Organic Chemistry*, *84*(10), 6437–6447. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00520>
- Cheng, G., Kwak, Y., To, W.-P., Lam, T.-L., Tong, G. S. M., Sit, M.-K., Gong, S., Choi, B., Choi, W. I., Yang, C., & Che, C.-M. (2019). High-Efficiency Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with Tetradentate Platinum(II) Emitters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*(48), 45161–45170. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11715>
- Dragonetti, C., Fagnani, F., Marinotto, D., di Biase, A., Roberto, D., Cocchi, M., Fantacci, S., & Colombo, A. (2020). First member of an appealing class of cyclometalated 1,3-di-(2-pyridyl)benzene platinum(ii) complexes for solution-processable OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, *8*(23), 7873–7881. <https://doi.org/10.1039/d0tc01565b>
- El-Sayed, M. Y., Fetooh, H., Refat, M. S., Eldaroti, H. H., Adam, A. M. A., & Saad, H. A. (2019). Complexes of the plant hormone gibberellic acid with the Pt(II), Au(III), Ru(III), V(III), and Se(IV) ions: Preparation, characterization, and in vitro evaluation of biological activity. *Journal of Molecular Liquids*, *296*, 111895. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111895>
- Sobottka, S., Nöbler, M., Ostericher, A. L., Hermann, G., Subat, N. Z., Beerhues, J., Behr van der Meer, M., Suntrup, L., Albold, U., Hohloch, S., Tremblay, J. C., & Sarkar, B. (2020). Tuning Pt(II)-based donor-acceptor systems through ligand design: Effects on frontier orbitals, redox potentials, UV/Vis/NIR absorptions, electrochromism, and photocatalysis. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, *26*(6), 1314–1327.
- Wang, S. F., Yuan, Y., Wei, Y. C., Chan, W. H., Fu, L. W., Su, B. K., Chen, I. Y., Chou, K. J., Chen, P. T., Hsu, H. F., Ko, C. L., Hung, W. Y., Lee, C. S., Chou, P. T., & Chi, Y. (2020). Highly efficient near-infrared electroluminescence up to 800 nm using platinum(II) phosphors. *Advanced Functional Materials*, *30*(30), 2002173. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002173>
- Zhang, Z., Tizzard, G. J., Williams, J. A. G., & Goldup, S. M. (2020). Rotaxane Pt(II)-complexes: mechanical bonding for

- chemically robust luminophores and stimuli responsive behaviour. *Chemical Science*, 11(7), 1839–1847.
9. Zhang, Z., Zhao, Z., Wu, L., Lu, S., Ling, S., Li, G., Xu, L., Ma, L., Hou, Y., Wang, X., Li, X., He, G., Wang, K., Zou, B., & Zhang, M. (2020). Emissive platinum(II) cages with reverse fluorescence resonance energy transfer for multiple sensing. *The Journal of the American Chemical Society*, 142(5), 2592–2600.
  10. Brahim, H., Haddad, B., Boukabene, M., Brahim, S., & Ariche, B. (2017). Theoretical study of geometric structures and electronic absorption spectra of Iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl with different ancillary ligands. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1101, 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.016>
  11. Wang, L., Wen, J., He, H., & Zhang, J. (2014). The reasons for ligand-dependent quantum yields and spectroscopic properties of platinum(II) complexes based on tetradentate O<sup>N</sup>N<sup>C</sup>N<sup>C</sup>N ligands: A DFT and TD-DFT study. *Dalton Transactions*, 43(7), 2849–2858. <https://doi.org/10.1039/c3dt52616j>
  12. Brahim, H. (2019). DFT/TD-DFT investigation on the UV–vis absorption and phosphorescence spectra of platinum(II) and palladium(II) complexes with Schiff-base ligands. *Journal of Luminescence*, 210, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.030>
  13. Guelai, A., Brahim, H., Guendouzi, A., Boumediene, M., & Brahim, S. (2018). Structure, electronic properties, and NBO and TD-DFT analyses of nickel(II), zinc(II), and palladium(II) complexes based on Schiff-base ligands. *Journal of Molecular Modeling*. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3839-9>
  14. Schira, R., & Latouche, C. (2021). DFT vs TDDFT vs TDA to simulate phosphorescence spectra of Pt- and Ir-based complexes. *Dalton Transactions*, 50(2), 746–753. <https://doi.org/10.1039/d0dt03614e>
  15. Seghir, I., Nebbache, N., & Brahim, H. (2021). Geometric, optical, and phosphorescent properties of cationic Ir(III) and Rh(III) complexes with cyclometalated ligands: DFT/TDDFT investigations. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 152(3), 315–322. <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02750-6>
  16. Luo, Y., Xu, Y., Zhang, W., Li, W., Li, M., He, R., & Shen, W. (2016). Theoretical insights into the phosphorescence quantum yields of cyclometalated (C<sup>∧</sup>C\*) platinum(II) NHC complexes:  $\pi$ -conjugation controls the radiative and nonradiative decay processes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6), 3462–3471. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12214>
  17. Stipurin, S., & Strassner, T. (2021). C<sup>∧</sup>C\* platinum(II) complexes with electron-withdrawing groups and beneficial auxiliary ligands: Efficient blue phosphorescent emission. *Inorganic Chemistry*, 60(15), 11200–11205. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01172>
  18. Yang, B., Ni, H., Wang, H., Hu, Y., Luo, K., & Yu, W. (2020). Enhanced synchronously emission dissymmetry factor and quantum efficiency of circularly polarized phosphorescence from point-chiral cyclometalated platinum(II) liquid crystal. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(43), 23879–23887. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08106>
  19. Hadji, D., & Brahim, H. (2018). Structural, optical and nonlinear optical properties and TD-DFT analysis of heteroleptic bis-cyclometalated iridium(III) complex containing 2-phenylpyridine and picolinate ligands. *Theoretical Chemistry Accounts*. <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2396-8>
  20. Matsudaira, K., Mimura, Y., Hotei, J., Yagi, S., Yamashita, K. I., Fujiki, M., & Imai, Y. (2021). Magnetic circularly polarized luminescence from Pt II OEP and F 2 -ppyPt II (acac) under north-up and south-up Faraday geometries. *Chemistry*, 16(8), 926–930. <https://doi.org/10.1002/asia.202100172>
  21. Xing, Y., Wang, L., Liu, C., & Jin, X. (2020). Effects of fluorine and phenyl substituents on oxygen sensitivity and photostability of cyclometalated platinum(II) complexes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 304, 127378. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127378>
  22. Chen, W. C., Sukpattanachoen, C., Chan, W. H., Huang, C. C., Hsu, H. F., Shen, D., Hung, W. Y., Kungwan, N., Escudero, D., Lee, C. S., & Chi, Y. (2020). Modulation of solid-state aggregation of square-planar Pt(II) based emitters: enabling highly efficient deep-red/near infrared electroluminescence. *Advanced Functional Materials*, 30(25), 2002494. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002494>
  23. Moon, Y. K., Huh, J.-S., Kim, S., Kim, S., Yi, S. Y., Kim, J.-J., & You, Y. (2020). Synthetic strategy for preserving sky-blue electrophosphorescence in square-planar Pt(II) complexes. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(2), 604–617. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00827>
  24. Zhang, H., Luo, Y., Yan, X., Cai, W., Zhao, A., Meng, Q., & Shen, W. (2020). Highly efficient blue-emitting of bis-cyclometalated tetravalent platinum (IV) complexes: A theoretical study. *Inorganica Chimica Acta*, 501, 119269. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119269>
  25. Usuki, T., Uchida, H., Omoto, K., Yamanoi, Y., Yamada, A., Iwamura, M., Nozaki, K., & Nishihara, H. (2019). Enhancement of the photofunction of phosphorescent Pt(II) cyclometalated complexes driven by substituents: solid-state luminescence and circularly polarized luminescence. *The Journal of Organic Chemistry*, 84(17), 10749–10756. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01285>
  26. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
  27. Boukabene, M., Brahim, H., Hadji, D., & Guendouzi, A. (2020). Theoretical study of geometric, optical, nonlinear optical, UV–Vis spectra and phosphorescence properties of iridium(III) complexes based on 5-nitro-2-(2',4'-difluorophenyl)pyridyl. *Theoretical Chemistry Accounts*. <https://doi.org/10.1007/s00214-020-2560-9>
  28. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8822>
  29. Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. (1996). Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23), 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.16533>
  30. Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270. <https://doi.org/10.1063/1.448799>
  31. Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 299. <https://doi.org/10.1063/1.448975>
  32. Latouche, C., Palazzetti, F., Skouteris, D., & Barone, V. (2014). High-accuracy vibrational computations for transition-metal complexes including anharmonic corrections: Ferrocene ruthenocene, and osmocene as test cases. *Journal of Chemical Theory Computation*, 10(10), 4565–4573. <https://doi.org/10.1021/ct5006246>
  33. Latouche, C., Skouteris, D., Palazzetti, F., & Barone, V. (2015). TD-DFT Benchmark on inorganic Pt(II) and Ir(III) complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(7), 3281–3289. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00257>

34. Naoui, M., Brahim, H., & Guendouzi, A. (2020). Theoretical investigation on green emitting heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes with fluorinated 2-phenylpyridine ligands. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 398, 112624. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112624>
35. Cancès, E., Mennucci, B., & Tomasi, J. (1997). A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8), 3032. <https://doi.org/10.1063/1.474659>
36. Cossi, M., Barone, V., Mennucci, B., & Tomasi, J. (1998). Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. *Chemical Physics Letters*, 286(3–4), 253–260. [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00106-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00106-7)
37. Allouche, A.-R. (2010). Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32(1), 174–182. <https://doi.org/10.1002/jcc.21600>
38. Licari, D., Baiardi, A., Biczysko, M., Egidi, F., Latouche, C., & Barone, V. (2014). Implementation of a graphical user interface for the virtual multifrequency spectrometer: The VMS-Draw tool. *Journal of Computational Chemistry*, 36(5), 321–334. <https://doi.org/10.1002/jcc.23785>
39. Frisch, M. J., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., ... Fox, D. J. (2009). *Gaussian 09*. Gaussian Inc.

## Authors and Affiliations

Hadj Mezouar<sup>1,2</sup> · Houari Brahim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Chemistry Synthesis, Properties and Applications (LCSPA), Faculty of Sciences, University of Saida-Dr Moulay Tahar, Saida, Algeria

<sup>2</sup> Laboratoire d'études Physico-Chimiques, University of Saida-Dr Moulay Tahar, Saida, Algeria

**Résumé :** Dans ce travail, les propriétés structurales, optiques et de phosphorescentes de huit complexes cyclométallisés de Pt ont été étudiées au niveau B3PW91 et TD-B3PW91. Pour la première série de complexe de type (R-thpy)Pt(acac) nous avons étudié les effets de l'introduction d'une chaîne latérale contenant du silicium ou un fragments du carbone tétraédrique (R, R' et R'') au niveau du ligand thpy. Pour la deuxième série de complexe [dRppy—C(OCH3)R'—dRppy]Pt nous avons étudié les effets des substituants méthyle ou hexyle et les effets de l'introduction d'un fragment électrodonneur/attracteur (fluor ou méthoxy) sur la structure. Les résultats ont été discutés et comparés avec l'expérience.

**Abstract:** In this work, the structural, optical and phosphorescent properties of eight cyclometallized Pt complexes were studied at the B3PW91 and TD-B3PW91 level. For the first series of (R-thpy)Pt(acac) type complex we studied the effects of the introduction of a side chain containing silicon or a tetrahedral carbon fragment (R, R' and R'') at the level of the thpy ligand. For the second series of complex [dRppy—C(OCH3)R'—dRppy]Pt we studied the effects of methyl or hexyl substituents and the effects of the introduction of an electron donor/attractor fragment (fluorine or methoxy) on the structure. The results were discussed and compared with experience.

**ملخص :** في هذا العمل ، تمت دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والفسفورية لثمانية مجمعات Pt معدلة حلقياً على مستوى B3PW91 و TD-B3PW91. بالنسبة للسلسلة الأولى معقد من النوع (R-thpy) Pt (acac) قمنا بدراسة التأثيرات لإدخال سلسلة جانبية تحتوي على السيليكون أو جزء رباعي السطوح من الكربون (R و ' R و R'') على مستوى جند thpy. بالنسبة للسلسلة الثانية من المعقدات [dRppy — C (OCH3) R' — dRppy] Pt درسنا تأثيرات بدائل الميثيل أو الهكسيل وتأثيرات إدخال جزء مانح / جاذب للإلكترون (فلور أو ميثوكسي) على الهيكل. تمت مناقشة النتائج ومقارنتها مع التجربة