

N° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE SAÏDA– DR. MOULAY TAHAR

FACULTE DES SCIENCES

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Théorique et Computationnelle

Par :

NAOUI Mohamed

Thème :

**ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET
ELECTRONIQUES ET DES PROCESSUS INDUITS PAR L'ABSORPTION
ET L'EMISSION DE LA LUMIERE DE QUELQUES COMPLEXES
ORGANOMETALLIQUES**



Thèse soutenue le **02/07/2023** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	EL KEURTI Mohammed	Pr	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	BRAHIM Houari	Pr	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	YAHIA CHERIF Fatima	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examinatrice
04	BERBER Mohamed	Pr	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
05	MOKADDEM Allel	Pr	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BOUDIA Keltouma	Pr	Université de Tissemsilt	Examinatrice

Remerciements

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse Monsieur le Pr **H. BRAHIM**, et j'adresse l'expression de ma gratitude et respect pour m'avoir encadré et dirigé, pour sa patience, son soutien, ses connaissances, son expertise, et pour ses louables contributions inlassables, ses précieux conseils et son perpétuel dévouement pour mener à bien ce projet de recherche.*

*Je remercie vivement Pr **EL KEURTI Mohammed** Professeur à l'Université de Saida – Dr. Moulay Tahar d'avoir accepté de présider le jury et d'examiner ce travail.*

*J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Mme **YAHIA CHERIF Fatima** maitre de conférence A à l'Université de Saida, **BERBER Mohamed** Professeur au Centre Universitaire El Bayadh, **MOKADDEM Allel** Professeur au Centre Universitaire El Bayadh, **BOUDIA Keltouma** Professeur à l'Université de Tissemsilt, d'avoir acceptés d'examiner ce travail. Je tiens à vous exprimer également toute ma gratitude pour les nombreuses heures investies dans l'expertise du présent manuscrit.*

Mes remerciements vont aussi au Pr Meskine Mohamed et les membres du laboratoire de physico-chimie et tous les membres du laboratoire de chimie et aux personnes qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire et qui, à un moment ou un autre, se sont intéressées à nos recherches.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail:

- *A ma tendre mère qui m'a beaucoup encouragé moralement et psychologiquement, et qui a prié pour moi:*
- *A la mémoire de mon très cher père.*
- *A ma petite famille et particulièrement ma fille chifâa mes fils oussama et Anes.*
- *A ma chère femme qui m'a beaucoup aidé pour terminer mes études, et pour la patience et le soutien dont elle a fait preuve pendant toute la durée de cette thèse,*
- *A mes très chers frères et sœurs.*
- *A mon encadreur : **Pr. Houari Brahim***
- *A Mme **Mohiedine Fatiha** ma deuxième maman, dont je me sens privilégié d'avoir eu la chance de vous avoir comme enseignant(e), votre influence sur ma vie est incroyablement positive et durable.*
- *A mes chers collègues de la pharmacie : abdelkadir, mohamed amine, naouel et halima.*
- *A mes chers amis*
- *A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire*

NAOUI MOHAMED.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Exemples des transitions électroniques dans les composés possédant une double liaison isolée.....	28
Tableau 2 : Les géométries des coordinance courant.....	48
Tableau 3 : Énergies (en eV) des orbitales s et d des éléments de transition du bloc <i>d</i> obtenues à partir de données spectroscopiques.	61
Tableau 4 : Paramètres géométriques optimisées et expérimentales (en Å) [13], angles de liaison (en °) et WBI des complexes Ir1 et Ir3 calculés avec PBE0 et B3PW91.....	95
Tableau 5 : Les longueurs de liaison sélectionnées optimisées et expérimentales[13] (en Å), angles de liaison (en°) et WBI des complexes (Ir2) et (Ir4) calculées avec PBE0 et B3pw91.	96
Tableau 6 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières des complexe Ir1 calculés avec B3PW91 et PBE0.	99
Tableau 7: Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières des complexe Ir2 calculés avec B3PW91 et PBE0.	100
Tableau 8: Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir3 (B3PW91, PBE0 et Exp).....	101
Tableau 9: Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir4(B3PW91, PBE0 et Exp).....	102
Tableau 10: Les énergies HOMO et LUMO,et gaps des complexe Ir1 ,Ir2,Ir3et Ir4 avec B3PW91, PBE0 et EXP.	103
Tableau 11: Longueurs d'onde (λ_{cal}), forces d'oscillateur et caractère des états excités singulet sélectionnés calculés avec PBE0 dans CH ₂ Cl ₂ . Longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}) . ..	109
Tableau 12: Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S ₀ et T ₁ des complexes Ir1 et Ir3 calculées avec PBE0. Entre parenthèse la différence entre S ₀ et T ₁	113
Tableau 13: Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S ₀ et T ₁ des complexes Ir2 et Ir4 calculées avec PBE0 . Entre parenthèse la différence entre S ₀ et T ₁	114
Tableau 14 : les longueurs de liaison optimisées et expérimentales (en Å), angles de liaison (en°) et WBI des complexes (ptfmpy)2Ir(pic) (Ir1) et des complexes (dfptfmpy)2Ir(pic)= (Ir2) et (tfptfmpy)2Ir(pic) (Ir3), dans le solvant ,avec les fonctionnelle PBE0 & B3PW91 et la base LANL2DZ.....	120
Tableau 15 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir1 obtenus avec B3PW91, PBE0 et Exp.....	122

Tableau 16 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir2(B3PW91, PBE0 [1] et Exp[20]).	123
Tableau 17 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir3(B3PW91, PBE0 et Exp).....	124
Tableau 18 : Les énergies HOMO et LUMO,et gaps des complexe Ir1 ,Ir2,Ir3 avec B3PW91, PBE0 et EXP	125
Tableau 19: Longueurs d'onde (λ_{cal}), forces d'oscillateur et caractère des états excités singulet sélectionnés calculés avec B3PW91 dans CH ₂ Cl ₂ . Les longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}) .	129
Tableau 20: Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S ₀ et T ₁ des complexes étudiés calculées avec B3PW91. Entre parenthèse la différence entre S ₀ et T ₁	135
Tableau 21: Les longueurs d'onde de phosphorescence calculées (B3PW91) et expérimentales (λ_{max}) des complexes étudiés.....	136
Tableau 22: Modes normaux vibrationnels (cm ⁻¹) sélectionnés de Ir1, Ir2 et Ir3 (avec de grands vecteurs de décalage).....	137

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation des processus d'absorption et d'émission entre deux états électroniques et l'origine électronique (E00) et la forme des bandes correspondantes.	22
Figure 2 : Le spectre électromagnétique.	23
Figure 3 : spectre de transmittance ou d'absorbance en fonction de λ ou ν	25
Figure 4 : La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible.	26
Figure 5 : diagramme de transitions électroniques pour des orbitales de type σ , π et n.	27
Figure 6 : Diagramme énergétique des transitions électroniques dans les composés possédant une double liaison isolée.	28
Figure 7 : Transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée. ...	29
Figure 8 : transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide.	29
Figure 9 : Transition de transfert de charge (Mécanisme de transfert donneur-accepteur).	30
Figure 10 : effet du substituant ou du ligand sur le spectre d'absorption ou d'émission.	31
Figure 11 : effet de la substitution sur le spectre d'absorption ou d'émission.	31
Figure 12 : effet de la conjugaison.	32
Figure 13 : l'origine de la couleur orangée du β -carotène.	33
Figure 14 : L'absorption des composés aromatiques.	33
Figure 15 : L'effet du solvant sur l'absorption.	34
Figure 16 : L'effet la conformation sur l'absorption.	35
Figure 17 : Les ligands L (se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes).	37
Figure 18 : Les ligands L (les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L).	37
Figure 19 : Représentation graphique des ligands X.	38
Figure 20 : les ligands sous la forme $L_\ell Xx$ (a (X_2) ou b (X_3)).	39
Figure 21 : Représentation graphique des ligands sous la forme $L_\ell Xx$ « complexes π ». ...	39
Figure 22 : Les ligands sous la forme $L_\ell Xx$ (coordination 1-6 (η^5, L_2X)).	39
Figure 23 : Représentation graphique du complexe « sandwich ».	40
Figure 24 : Les ligands de type a((η^3, LX)) et b((η^1, X)).	40
Figure 25 : Les ligands de type (a(η^4, L_2)) et b((η^2, L)).	41
Figure 26 : Représentation graphique des complexes (η^6, L_3), (η^4, L_2) et (η^2, L).	41

Figure 27 : Représentation graphique des ligands polydentés (bidentés, tridentés).	41
Figure 28: les Carbène comme ligand « les carbènes de Fischer (<i>L</i>) et les carbènes de Schrock (<i>X</i> ₂) ».	42
Figure 29: Représentation graphique des ligands pontants (M ₂ (μ-Cl)).	43
Figure 30 : Représentation graphique des ligands pontants (M ₂ (μ-O)).	43
Figure 31 : Schéma représente les complexes ML ₄ et ML ₆	45
Figure 32 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML ₄ et ML ₆ , (> et < à 18 é).	45
Figure 33 : Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie.	52
Figure 34 : Diagramme d'interaction à deux électrons (a) ou à quatre électrons (b).	52
Figure 35 : Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes.	53
Figure 36 : Diagramme d'interaction à deux électrons (a) ou à quatre électrons (b) entre deux orbitales d'énergies différentes.	54
Figure 37 : Schéma représente les interactions σ et les interactions π	55
Figure 38: Construction des OM σ_{CC} et π_{CC} de l'éthylène à partir des orbitales n_{σ} et n_p sur chaque fragment CH ₂	56
Figure 39 : la représentation conventionnelle des orbitales de valence.	57
Figure 40 : La représentation graphique d_{yz}	59
Figure 41 : La représentation graphique d_{xy} et d_{xy}	59
Figure 42 : La représentation graphique $d_x^2 - y^2$ a et b.	60
Figure 43 : La représentation graphique d_z^2	60
Figure 44 : La représentation graphique de l'interaction σ	62
Figure 45 : La représentation graphique de l'interaction métal-ligand (ligands de type AR ₃).	63
Figure 46: Orbitales moléculaires des molécules AH ₃ pyramidales (exemple d'occupation électronique pour des molécules à huit électrons de valence telles que NH ₃ et PH ₃	64
Figure 47: Orbitales moléculaires des molécules AH ₂ coudées (exemple d'occupation électronique pour des molécules à six électrons de valence telles que CH ₂ et SiH ₂ dans leur état singulet le plus bas).	65
Figure 48 : La représentation graphique de l'interaction métal-ligand (l'interaction σ et π).	65
Figure 49 : Orbitales moléculaires des molécules AH (exemple d'occupation électronique pour des molécules à quatre électrons de valence telles que BH et AlH dans leur état singulet le plus bas).	67
Figure 50 : l'interaction dans les ligands monoatomiques A	67

Figure 51: Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basses vacantes).....	69
Figure 52: Diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales atomiques d'un centre métallique et les orbitales des ligands qui l'entourent (interactions π seulement).	70
Figure 53 : les orbitales des complexes $ML\ell$ ($\sigma M - H$ et $\sigma M - H^*$).	71
Figure 54 : Structures géométriques des quatre complexes étudiés Ir1 , Ir2 ,Ir3 et Ir4. Les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour plus de clarté.	94
Figure 55 : Gaps énergétiques (eV), niveaux énergétiques, et iso-surfaces calculés avec B3PW91, PBE0 et Exp[13].	98
Figure 56: les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir1- Ir4 obtenues avec PBE0.....	104
Figure 57 : les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir1- Ir4 obtenues avec B3PW91.	105
Figure 58 : Spectres d'absorption électronique simulés (B3pw91 et PBE0) et expérimentaux de Ir1, Ir2 , Ir3 et Ir4.....	107
Figure 59 : Superposition des spectres d'absorption de Ir1-Ir4 simulés avec PBE0 (a) et expérimentaux (b). Les spectres expérimentaux ont été numérisés à partir de la référence [13].	107
Figure 60 : Visualisation des principales paires NTO obtenues avec PBE0.....	111
Figure 61 : Structures géométriques des trois complexes étudiés. Les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour plus de clarté. Ir1 (gauche), Ir2 (milieu) et Ir3 (droite).	118
Figure 62 : Gaps énergétiques (eV), niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) calculés avec B3PW91 et PBE0 et leurs iso-surfaces.	121
Figure 63 : les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir 1- Ir3 (PBE0).	126
Figure 64 : les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir 1- Ir 3 (B3PW91)...	127
Figure 65: Spectres d'absorption simulés et expérimentaux de Ir1, Ir2 et Ir3. Spectres simulés avec (B3PW91et PBE0) superposés en (a). Spectres expérimentaux superposés en (b). Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [20].	130
Figure 66: Visualisation des paires NTO sélectionnées obtenues avec UB3PW9.....	132
Figure 67: Géométries superposées S_0 et T_1 (UB3PW91) des complexes Ir1 (gauche), Ir2 (milieu) et Ir3 (droite).	133
Figure 68: Géométries superposées S_0 et T_1 (UPBE0) des complexes Ir1 (gauche), Ir2 (milieu) et Ir3 (droite).	134

Figure 69: Les paires NTO du T1 optimisés avec B3PW91. Le trou (en haut), l'électron (en bas).	134
Figure 70: Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés. Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [20]. Spectres simulés superposés (B3PW91), (a), spectres expérimentaux superposés (b).	138
Figure 71: Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés. Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [20]. Spectres simulés superposés (a) (PBE0), spectres expérimentaux superposés (b).....	138
Figure 72: Vecteurs de décalage des complexes étudiés ,calculées avec B3PW91.....	139
Figure 73: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir1 (B3PW91).	140
Figure 74: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir2 (B3PW91).	141
Figure 75: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir3 (B3PW91).	142
Figure 76: Les vecteurs de décalage des complexes étudiés, calculés avec UPBE0.	143
Figure 77: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir1 UPBE0.	144
Figure 78: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir2 UPBE0.	145
Figure 79: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir3 UPBE0.	146

Liste des abréviations

ACAC: acetylacetonate

AH: Adiabatic Hessian

AS: Adiabatic Schiff

CLOA: Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

DFT: Density Functional Theory

DFPTFMPPY: 5-(trifluorométhyl)-2-(2,4-difluorophenyl)

DO: Degré d'oxydation

DSSC: Dye-Sensitized Solar Cells

GGA: Generalized Gradient Approximation

GTO: Orbitales Type Gaussiennes

HF: Hartree Fock

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

ILCT: Intra Ligand Charge Transfer

KS: Kohn–Sham equation

LDA: Local Density Approximation

LLCT: Ligand to Ligand Charge Transfer

LMCT : Transfert de charge ligand-métal

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MC: Transfert de charge centrée

MLCT: Metal to Ligand Charge Transfer

NEV : Le nombre d'électrons de valence

NENL : Le nombre d'électrons non-liants

NTE: Nombre total d'électrons

OLED: Organic Light-Emitting Diode

OM : Orbitale Moléculaire

OXDZ: Oxadiazol ligand 2

PCM : Polarizable Continuum Model

PHPY: Phenylperedyl ligand 1

PIC: (picolinate)

PPY: 2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenol

PTFMPPY: 5-(trifluoromethyl)-2-(phenyl)pyridine,

RX: Rayons X

STO: Orbitales de Type Slater

TD-DFT: Time-Dependent Density Functional Theory

TFPTFMPPY: 2-(5-Pentafluorophenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenol

UV-Vis : UltraViolet-Visible

Table des matières

Résumé.....	14
Introduction Générale.....	16
I. Chapitre I. Spectroscopie électronique et complexes des métaux de transition.....	21
I.1 Spectroscopie électronique.....	21
I.1.1 Généralités.....	21
I.1.2 Émission et absorption.....	21
I.1.3 Spectrophotométrie UV-Visible.....	23
I.2 Les complexes des métaux de transition.....	36
I.2.1 Généralités.....	36
I.2.2 Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent.....	36
I.2.3 Un modèle alternatif : le modèle ionique.....	49
I.2.4 Les interactions orbitales.....	51
I.2.5 Orbitales du métal.....	56
I.2.6 Orbitales des ligands.....	62
I.2.7 Première approche orbitale des complexes $ML\ell$	69
II. Chapitre II. Méthodes de calcul.....	76
II.1 Introduction.....	76
II.2 L'équation de Schrödinger :.....	76
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	77
II.4 Approximation de Hartree-Fock.....	78
II.5 La corrélation électronique.....	79
II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	79
II.6.1 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	80
II.6.2 Théorie de Hohenberg et Kohn.....	80
II.6.3 Approche de Kohn et Sham.....	81

II.6.4	Principales fonctionnelles utilisées en DFT	83
II.6.5	Approximation de la densité locale (LDA)	83
II.6.6	L'approximation du gradient généralisé	84
II.6.7	Les fonctionnels hybrides.....	85
II.6.8	Les succès et limites de la DFT	85
II.7	La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	86
II.8	Bases et fonctions de base	87
II.9	Les effets relativistes	89
II.10	Le modèle de solvation « polarizable continuum model » (PCM)	90
III.	Chapitre III. Résultats et discussions	94
III.1	Etude de une série de complexes d'iridium de type 2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phénol	94
III.1.1	Détails de calcul :	94
III.1.2	Etude géométrique de l'état fondamental :	94
III.1.3	Etudes des Orbitales moléculaires frontières :	98
III.1.4	Etude TD-DFT des spectres d'absorption :	106
III.1.5	Propriétés de l'état excité du premier triplet.....	112
III.2	Etude de une série de complexes d'iridium de type (ppy-tfm) ₂ Ir(pico).....	118
III.2.1	Détails de calcul :	118
III.2.2	Etude géométrique de l'état fondamental:	119
III.2.3	Etude des orbitales moléculaires frontières :	121
III.2.4	Etude TD-DFT du complexe Ir1 , Ir2 , Ir3.....	128
III.2.5	Propriétés de l'état excité du premier triplet.....	133
III.2.6	Les propriétés de phosphorescence :	136
	CONCLUSION GENERALE	149

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié théoriquement, les propriétés structurales, optiques et de phosphorescence des sept complexes d'Ir III par la DFT et la TD-DFT. Nous avons étudié en détail les structures géométriques et électroniques de l'état fondamental S_0 et du premier état triplet excité T_1 des sept complexes. Les contributions des vibrations structurelles à la transition T_1-S_0 ont été étudiées. En particulier l'influence de la substitution par des atomes de fluors sur les propriétés spectroscopiques de ces complexes. Les longueurs d'onde de phosphorescence ont été calculées avec une méthode verticale et une autre adiabatique. Les spectres de phosphorescence de tous les complexes ont été simulés par la méthode AH selon l'approximation de Franck-Condon (FC).

Abstract

We studied theoretically the structural, optical and phosphorescence properties of the seven complexes of Ir III by DFT and TD-DFT. We have studied in detail the geometric and electronic structures of the ground state S_0 and the first excited triplet state T_1 of the seven complexes. The contributions of structural vibrations to the T_1-S_0 transition have been studied. In particular the influence of substitution by fluorine atoms on the spectroscopic properties of these complexes. The phosphorescence wavelengths were calculated with a vertical method and another adiabatic. The phosphorescence spectra of all the complexes were simulated by the AH method according to the Franck-Condon (FC) approximation.

ملخص

خلال هذه الأطروحة، درسنا نظريًا الخصائص التركيبية والبصرية والفسفورية لسبع مركبات من Ir III بواسطة DFT و TD-DFT. لقد درسنا بالتفصيل الهياكل الهندسية والإلكترونية للحالة القاعدية S_0 والحالة الثلاثية المثارة الأولى T_1 من المركبات السبعة. تمت دراسة مساهمات الاهتزازات الهيكلية في الانتقال من S_0 إلى T_1 على وجه الخصوص، تأثير الاستبدال بواسطة ذرات الفلور على الخواص الطيفية لهذه المركبات. تم حساب أطوال موجات الفسفور بطريقة عمودية وطريقة ثابتة. تمت محاكاة أطياف الفسفرة لجميع المركبات باستخدام طريقة AH وفقًا لتقريب فرانك كوندون (FC).

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ont été étudiées intensément au cours de la dernière décennie en raison de leurs applications dans les écrans plats couleur haute résolution et sources d'éclairage [1-5]. En tant qu'émetteurs, les complexes phosphorescents d'Ir(III) jouent un rôle important dans la fabrication efficace des OLED en raison de leur efficacité quantique élevée et de la courte durée de vie de l'état excité triplet. Ces complexes Ir(III) ont un couplage spin-orbite très fort qui introduit un croisement inter-système pour mélanger les états singulets et triplets et changeant la relaxation radiatif de l'état spin-interdit du triplet pour être autorisée. Par conséquent, les deux excitons singulet et triplet peuvent être récoltés pour l'émission de la lumière et l'efficacité quantique interne de l'Ir(III) des complexes peuvent atteindre 100% théoriquement. Par conséquent, la conception et préparation des complexes d'Ir(III) émettant de la lumière hautement efficace ont suscité l'intérêt croissant de la communauté scientifique.

De nombreux chercheurs se sont concentrés sur l'importante classe des complexes phosphorescents d'Ir(III) constitués de deux ligands cyclométallés (C^N) et un ligand auxiliaire bidenté (LX), c'est-à-dire Ir(C^N)₂(LX) [6-10]. De nombreux efforts ont été consacrés à la modification des ligands C^N et l'utilisation des ligands auxiliaires appropriés pour régler les propriétés photophysiques et électrochimiques de complexes d'Ir(III). Entre autres, le complexe Ir(ppy)₂(acac) (ppy = 2-phenylpyridine, acac = acetylacetonate) est bien connu pour exhiber une émission de lumière verte. Aussi, l'introduction des atomes de fluor attracteurs d'électrons dans les positions 4 et 6 du cycle du phényle dans ppy et l'utilisation de pic (picolinate) comme ligand auxiliaire, est utilisée comme excellent dopant pour la construction des OLEDs avec une phosphorescence bleu. Le célèbre complexe d'iridium bleu ciel, FIr₆ a été préparé à base de 2-(2,4-difluorophényl)pyridine et différents ligands auxiliaires tétrakis(1-pyrazolyl)-borate. Plusieurs combinaisons ont été testées entre ppy et d'autres ligands bidentés ou monodentés pour ajuster la longueur d'onde de phosphorescence dans une partie spécifique (couleur) de la région visible, et aussi pour obtenir une meilleure efficacité lumineuse [6]. Parmi ces ligands, on peut citer le ligand picolinate, le ligand ancillaire, le ligand base de schiff ou d'autres ligands contenant davantage de fragment conjugué dans les ligands C^N (ppy) [7-11]. Les propriétés lumineuses peuvent également être ajustées en remplaçant ppy par des atomes donneurs d'électrons ou attracteurs d'électrons à différentes positions [12-15]. Dans ce but, la mono-, di- et tri-fluoration des cycles pyridyle

et/ou phényle du ligand ppy a été considérée pour améliorer l'efficacité de la luminescence et régler la longueur d'onde d'émission des complexes d'iridium (III) à base de ppy [16-18]. En effet, le remplacement des liaisons C-H de ppy par des liaisons C-F ou l'ajout de substituant(s) trifluorométhyle au ligand ppy peut ajuster finement les couleurs émissives de ces complexes [19, 20].

Seong-Jae Yun et ses collaborateurs, ont synthétisé et caractérisé trois nouveaux complexes d'iridium(III) émetteurs verts à base de ppy : (ppy-tfm)₂Ir(pico) (**Ir1**), (dFppy-tfm)₂Ir(pico) (**Ir2**), et (tFppy-tfm)₂Ir(pico) (**Ir3**) avec tfm = trifluorométhyle et pico = picolinate, dF = difluo et tF = trifluo [20]. Les résultats montrent que les trois complexes présentent un rendement quantique de photoluminescence élevé. En effet, le remplacement des liaisons C-H de ppy par des liaisons C-F ou l'ajout de substituant(s) trifluorométhyle au ligand ppy peut ajuster finement les couleurs émissives de ces complexes [19, 20]. Les résultats montrent que les trois complexes présentent un rendement quantique de photoluminescence élevé.

Dans un autre travail, une nouvelle série de quatre de complexes (**Ir1-Ir4**) hétéroleptiques d'iridium Ir(III) contenant des ligands cyclométalés à base de 4-trifluorométhylphényl pyridine et des ligands auxiliaires de type 2-(5-phényl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phénol fluorés a été synthétisée et caractérisée [1]. Les auteurs ont conclu que ces complexes exhibent tous une couleur verte dans la région 519 - 537 nm, avec des rendements d'efficacité quantique de photoluminescence de 10 à 53 %.

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement, les propriétés structurales, optiques et de phosphorescence des sept complexes cités ci-dessus par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [1]. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux structures géométriques et électroniques de l'état fondamental S₀ et du premier état triplet excité T₁ des sept complexes. Les contributions des vibrations structurelles à la transition T₁-S₀ ont été étudiées. Les longueurs d'onde de phosphorescence ont été calculées avec une méthode verticale et une autre adiabatique. Les spectres de phosphorescence de tous les complexes ont été simulés par la méthode AH selon l'approximation de Franck-Condon (FC) [1].

References

- [1] Naoui M, Brahim H and Guendouzi A , Theoretical investigation on green emitting heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes with fluorinated 2-phenylpyridine ligands. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 398 (2020) 112624.
- [2] Brahim H, Haddad B, Boukabene M, Brahim S and Ariche B, Theoretical study of geometric structures and electronic absorption spectra of Iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl with different ancillary ligands. *Comput. Theor. Chem.* 1101 (2017) 8-19.
- [3] Broeckx L E E, Delaunay W, Latouche C, Lutz M, Boucekkine A, Hissler M and Müller C, C–H Activation of 2,4,6-Triphenylphosphinine: Synthesis and Characterization of the First Homoleptic Phosphinine–Iridium(III) Complex fac-[Ir(C[^]P)₃]. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10738-10740.
- [4] Minaev B, Minaeva V and Ågren H, Theoretical Study of the Cyclometalated Iridium(III) Complexes Used as Chromophores for Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009) 726-735.
- [5] Zhang X, Wu X and Lei Y, Theoretical study on reaction mechanism of synthesis of iridium complexes having cyclometalated acyclic diaminocarbene ancillary ligands. *J Mol Model* 25 (2019)
- [6] Zhang T-T, Qi X-X, Jia J and Wu H-S, Tuning electronic structure and photophysical properties of [Ir(ppy)₂(py)₂]⁺ by substituents binding in pyridyl ligand: a computational study. *J Mol Model* 18 (2012) 4615-4624.
- [7] Brahim H, Haddad B, Brahim S and Guendouzi A, DFT/TDDFT computational study of the structural, electronic and optical properties of rhodium (III) and iridium (III) complexes based on tris-picolinate bidentate ligands. *J Mol Model* 23 (2017)
- [8] Guelai A, Brahim H, Guendouzi A, Boumediene M and Brahim S, Structure, electronic properties, and NBO and TD-DFT analyses of nickel(II), zinc(II), and palladium(II) complexes based on Schiff-base ligands. *J Mol Model* 24 (2018)
- [9] Hadji D and Brahim H, Structural, optical and nonlinear optical properties and TD-DFT analysis of heteroleptic bis-cyclometalated iridium(III) complex containing 2-phenylpyridine and picolinate ligands. *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018)
- [10] Han D, Hao F, Li J and Zhao L, Theoretical investigation on a series of phosphorescent heteroleptic cyclometalated iridium (III) complexes containing substituted 2-(3-sulfonylfluorophenyl) pyridine ligands. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 690 (2019) 14-22.
- [11] Han D, Liu C, Lv S, Zhao L and Zhao H, The effect of different conjugated structures in main ligand on the photophysical properties for a series of iridium (III) complexes from a theoretical perspective. *Polyhedron* 144 (2018) 234-239.
- [12] Boukabene M, Brahim H, Hadji D and Guendouzi A, 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. *Theor. Chem. Acc.* 139 (2020)

- [13] Brahim H, DFT/TD-DFT investigation on the UV–vis absorption and phosphorescence spectra of platinum(II) and palladium(II) complexes with Schiff-base ligands. *J. Lumin.* 210 (2019) 96-103.
- [14] Gao J, Li J, Li X, Han D, Guo P, Zhu X and Shang X, Theoretical investigation on the effect of the modification of 2-phenylpyridine ligand on the photophysical properties for a series of iridium (III) complexes with carbazate ancillary ligands. *J. Lumin.* 209 (2019) 365-371.
- [15] Huang Y-C, Li Z-B, Guo H-Q, Mu D, Li H-Y, Lu A-D and Li T-Y, Synthesis, structures, photophysical properties, and theoretical study of four cationic iridium (III) complexes with electron-withdrawing groups on the neutral ligands. *Inorg. Chim. Acta* 496 (2019) 119060.
- [16] Chen Y, Liu C and Wang L, Effects of fluorine substituent on properties of cyclometalated iridium (III) complexes with a 2, 2'-bipyridine ancillary ligand. *Tetrahedron* 75 (2019) 130686.
- [17] Li X, Minaev B, Ågren H and Tian H, Theoretical Study of Phosphorescence of Iridium Complexes with Fluorine-Substituted Phenylpyridine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011 (2011) 2517-2524.
- [18] Quan L M, Stringer B D, Haghghatbin M A, Agugiaro J, Barbante G J, Wilson D J D, Hogan C F and Barnard P J, Tuning the electrochemiluminescent properties of iridium complexes of N-heterocyclic carbene ligands. *Dalton Trans.* 48 (2019) 653-663.
- [19] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, Adamovich V, Baldo M A, Thompson M E and Forrest S R, Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2082-2084.
- [20] Xu M, Zhou R, Wang G, Xiao Q, Du W and Che G, Synthesis and characterization of phosphorescent iridium complexes containing trifluoromethyl-substituted phenyl pyridine based ligands. *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2407-2412.

CHAPITRE I

Spectroscopie Electronique Et Complexes Des Métaux De Transition

I. Chapitre I. Spectroscopie électronique et complexes des métaux de transition

I.1 Spectroscopie électronique

I.1.1 Généralités

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Selon la mécanique quantique, l'énergie des molécules possèdent des valeurs discrètes et la nature de ces niveaux est caractéristique du système étudié. La lumière, une onde électromagnétique, peut induire des transitions entre ces différents états. La caractérisation d'une transition se fait en observant l'écart énergétique entre les deux niveaux ainsi que l'intensité de la transition. L'intensité est déterminée par le carré de l'intégrale du moment de transition représenté par l'équation suivante [1] :

$$I \propto |\langle \Psi_i | \hat{M} | \Psi_f \rangle|^2 \quad (\text{I.1})$$

I est l'intensité, Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'ondes de l'état initial et de l'état final alors que \hat{M} représente l'opérateur du moment de transition. En spectroscopie d'absorption ou d'émission, ce dernier correspond habituellement au moment dipolaire électrique ($\hat{\mu}$) alors que c'est l'opérateur de polarisabilité ($\hat{\alpha}$) qui gouverne l'intensité d'une transition via le processus de diffusion Raman. La théorie des groupes stipule que l'intensité de la transition est nulle sauf lorsque le moment de transition est réductible dans la base totalement symétrique.

Une seconde équation qui sera utilisé dans ce chapitre découle de l'approximation de Born Oppenheimer. Cette dernière stipule que la fonction d'onde totale peut être factorisée en un terme électronique et un terme nucléaire et l'équation résultante est la suivante.

$$\Psi_i = \chi_i(\mathbf{R}_N) \varphi_i(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) \quad (\text{I.2})$$

Où Ψ_i est la fonction d'onde totale alors que les termes χ_i et φ_i représentent les onctions d'onde nucléaire (ou vibrationnelle) et électronique respectivement. Les termes \mathbf{R}_N et \mathbf{r}_e correspondent aux coordonnées des noyaux et des électrons.

I.1.2 Émission et absorption

Outre des transitions vibrationnelles, une onde électromagnétique peut induire un changement d'état électronique. Ces transitions impliquent habituellement une lumière se situant dans le spectre visible ou ultraviolet. Comme le montre la **Figure 1**, lors de l'absorption de l'onde, la

molécule passe vers un état électronique de plus haute énergie nommé état excité. Lorsque la molécule est excitée, la transition électronique inverse est possible et peut se faire par l'émission spontanée de lumière ou via un processus n'impliquant pas de lumière nommé désactivation non-radiative. Une même transition peut donc être étudiée à l'aide de deux techniques spectroscopiques différentes.

Dans les deux cas, la lumière absorbée ou émise induit une variation du moment dipolaire de la molécule. Sachant que le moment dipolaire d'une molécule est la somme du moment dipolaire des noyaux et des électrons et que les fonctions d'onde électroniques sont orthogonales, les équations **I.1** et **I.2** peuvent être simplifiées en l'équation suivante.

$$\sqrt{I} \propto \langle \chi_i | \chi_f \rangle \langle \varphi_i | \widehat{\mu}_e | \varphi_f \rangle \quad \text{I.3}$$

Où le terme $\widehat{\mu}_e$ correspond à l'opérateur du moment dipolaire des électrons uniquement. Pour que cette équation soit non-nulle, chacun de ces termes doit être non-nuls. Cette équation est à la base de la spectroscopie électronique et permet de déduire les règles de sélection régissant ces transitions.

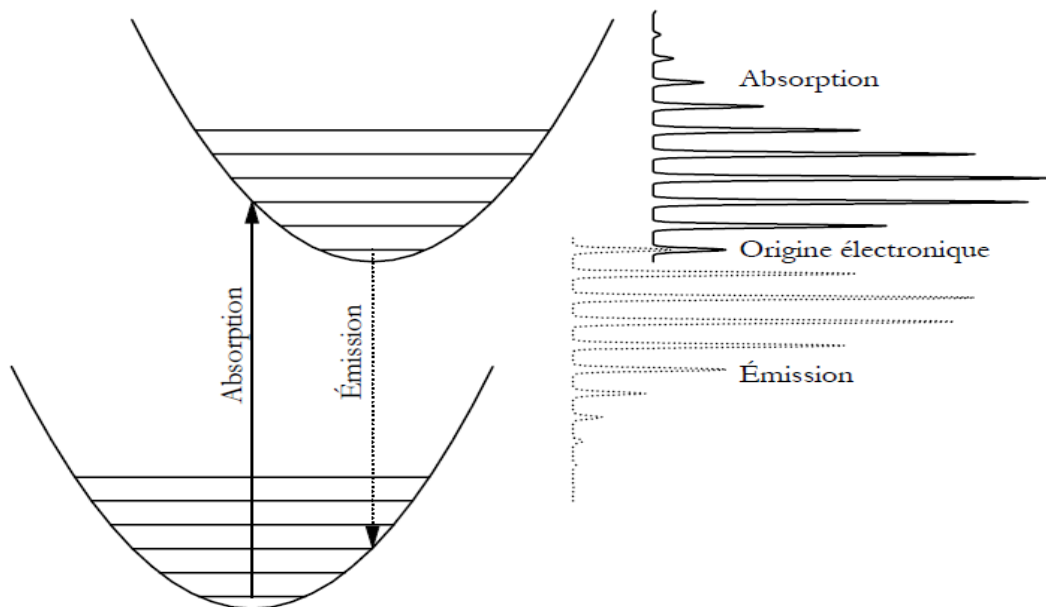


Figure 1 : Représentation des processus d'absorption et d'émission entre deux états électroniques et l'origine électronique (E00) et la forme des bandes correspondantes.

I.1.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. (**Figure 2**). [2]

I.1.3.1 Domaine spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 nm à 10 nm. (**Figure 2**)

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm

Spectromètres UV-visible usuels : 200 – 800 nm .

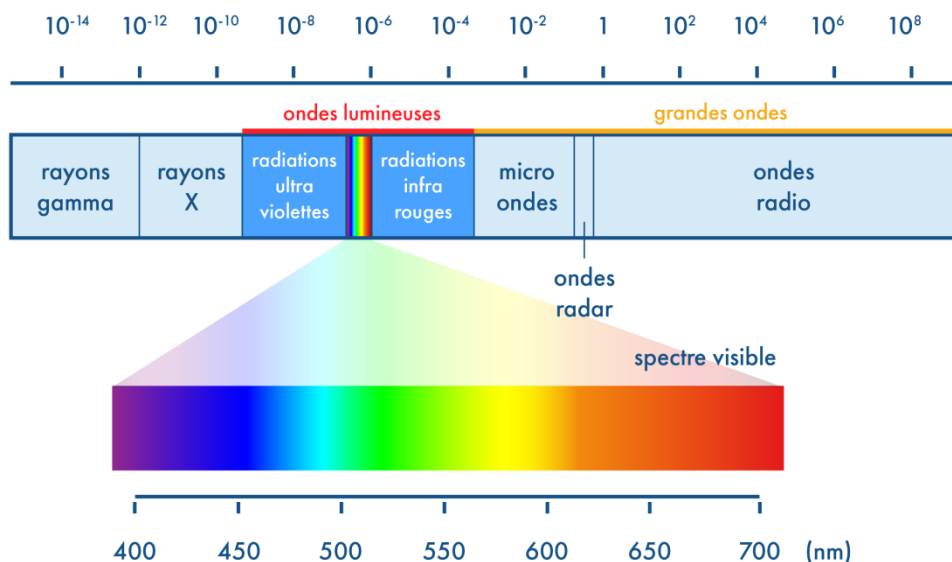


Figure 2 : Le spectre électromagnétique.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm.

Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

I.1.3.2 Principe et règles de sélection

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.

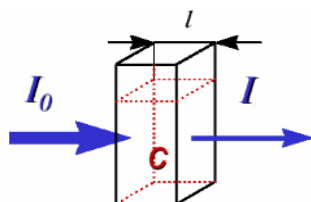
La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta\ell = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. [3]

I.1.3.3 Loi d'absorption de la lumière - loi de Beer-Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I :

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-klC} \quad (\text{I.4})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente

* I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

* l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

* C est la concentration des espèces absorbantes

* k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = k l C/2.3 = \epsilon l C = \log(1/T)$

* $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)

* $I/I_0 = T$ est la transmission

* % T est la transmittance

ϵ est le coefficient d'extinction molaire ; c 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C . est la molarité, ϵ est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (I.5)$$

Additivité de la loi de Beer-Lambert : mélange de 2 constituants

$$A = A_1 + A_2 = \epsilon_1 l C_1 + \epsilon_2 l C_2 = l(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2) \quad (I.6)$$

Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées ($c < 0,01$ M) pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

I.1.3.4 Spectre d'absorption

Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de λ ou ν . Selon que l'ordonnée est A ou %T, on a les allures suivantes (**Figure 3**) :

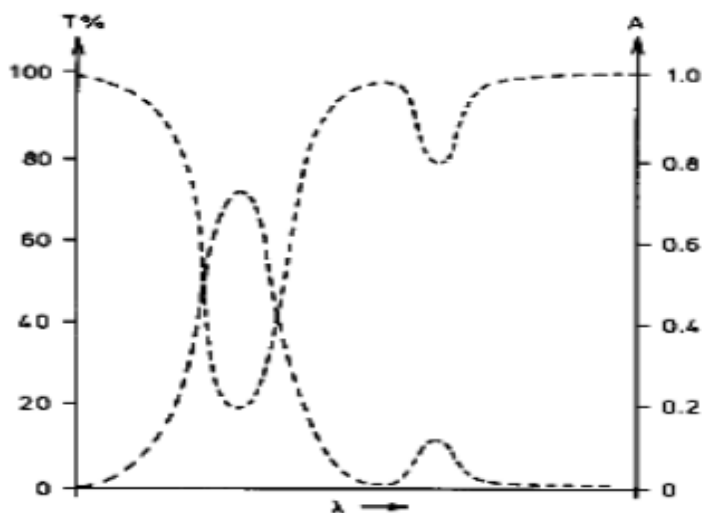


Figure 3 : spectre de transmittance ou d'absorbance en fonction de λ ou ν .

La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} . (**Figure 4**)

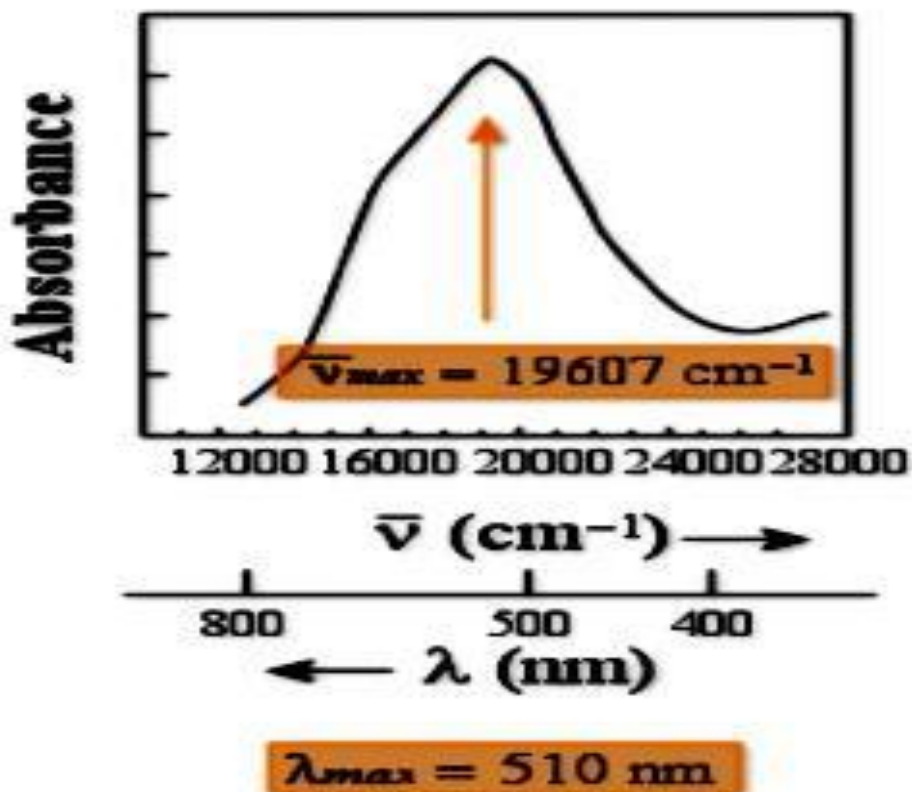


Figure 4 : La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible.

La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si la transition est permise ou interdite.

I.1.3.5 Types de transitions électroniques

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n : **(Figure 5)**

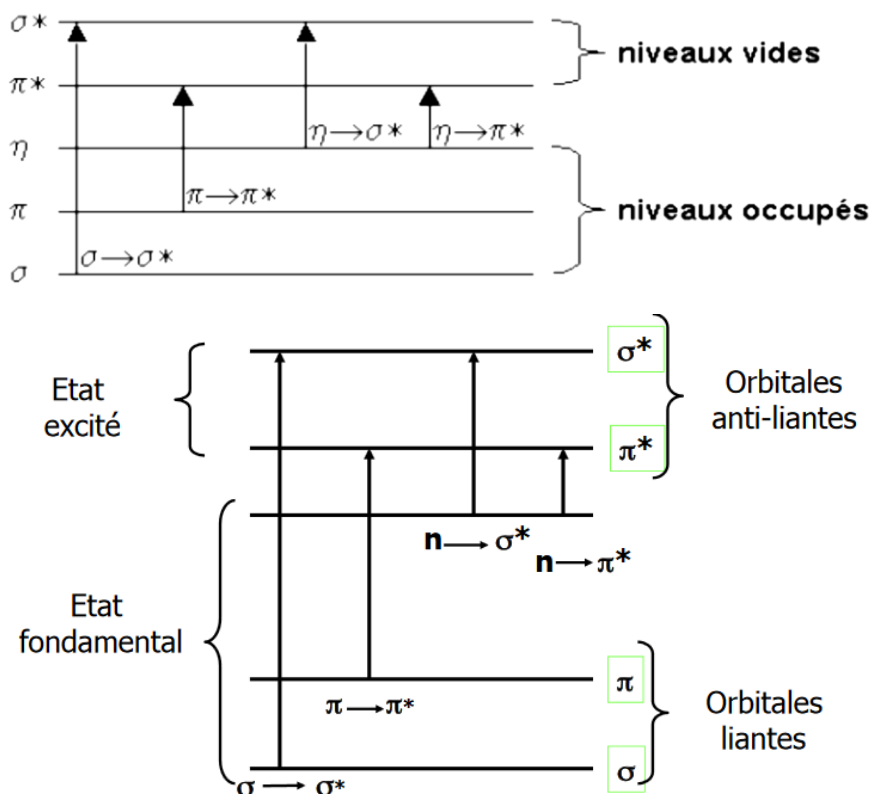


Figure 5 : diagramme de transitions électroniques pour des orbitales de type σ , π et n .

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N\dots$). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

I.1.3.5.1 Transition $\sigma - \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et elle est située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

I.1.3.5.2 Transition $n - \pi^*$

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Pour ce type de transition le coefficient d'absorption molaire est faible. [4]

I.1.3.5.3 Transition $n-\sigma^*$

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés.

Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV [4]

I.1.3.5.4 Transition $\pi-\pi^*$

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée (**Figure 7**) conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm. [4]. Sur le **diagramme énergétique** suivant sont situées ces transitions les unes par rapport aux autres dans le cas général. [4]

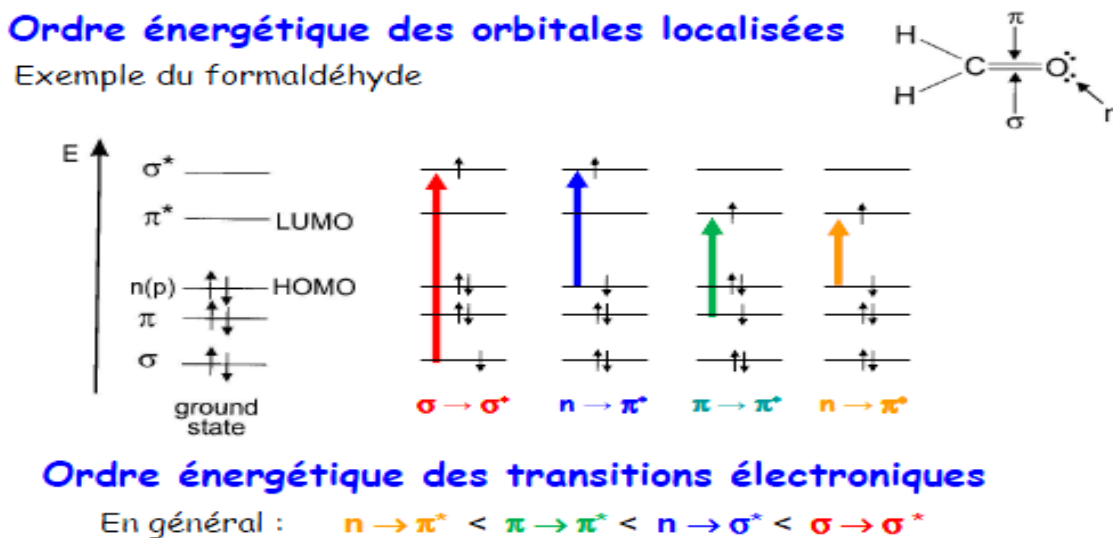


Figure 6 : Diagramme énergétique des transitions électroniques dans les composés possédant une double liaison isolée.

Exemples :

Tableau 1 : Exemples des transitions électroniques dans les composés possédant une double liaison isolée.

Exemple	Transition	λ_{\max} , nm	ϵ
Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	15000
1-hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Nitrométhane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000
Bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200

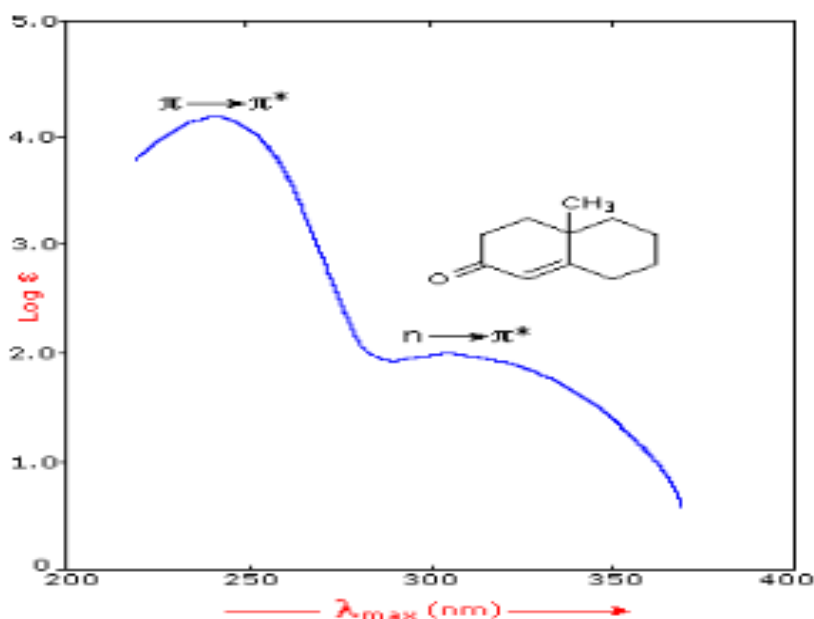


Figure 7 : Transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée.

I.1.3.5.5 Transition d – d

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales *d*. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale *d* peuplée à une orbitale *d* vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition *d-d*. [5]. Pour ce type de transition, les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

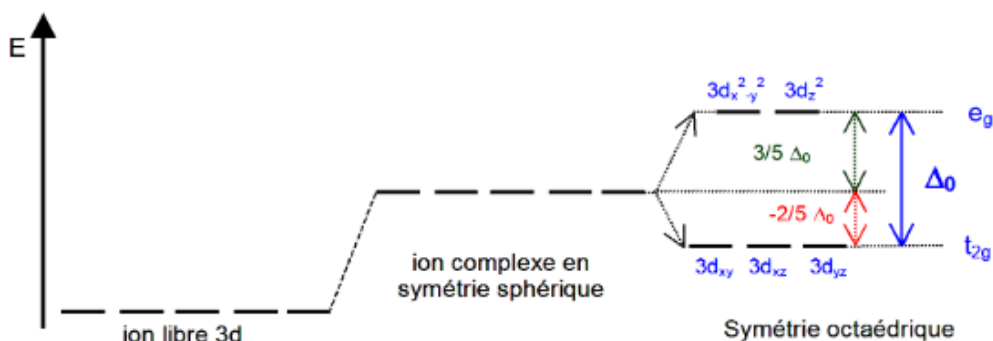


Figure 8 : transition d'un électron d'une orbitale *d* peuplée à une orbitale *d* vide.

I.1.3.5.6 Transitions de transfert de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche (**Figure 9**). La transition est appelée transition de transfert de charge. [5]

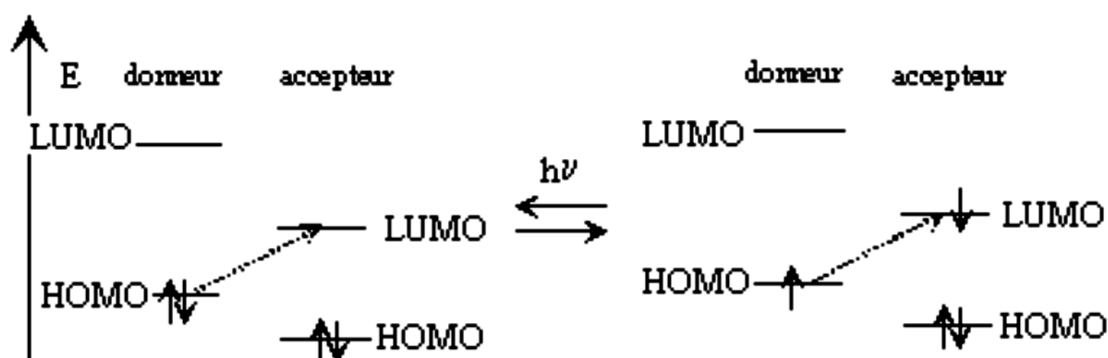


Figure 9 : Transition de transfert de charge (Mécánisme de transfert donneur-accepteur).

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur; la valeur de ϵ pour une telle transition est en général très grande.

I.1.3.6 Effet de l'environnement sur les transitions

I.1.3.6.1 Terminologie

La nature et le changement du substituant ou du ligand affecte le spectre d'absorption ou d'émission. Les principaux phénomènes connus sont :

- **Groupement auxochrome**: groupement saturé qui, quand il est lié à un chromophore, modifie à la fois la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption maximale. Ex. : OH, NH₂...
- **Effet bathochrome**: déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- **Effet hypsochrome**: déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- **Effet hyperchrome**: augmentation de l'intensité d'absorption.

➤ **Effet hypochrome:** diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la **Figure 10** :

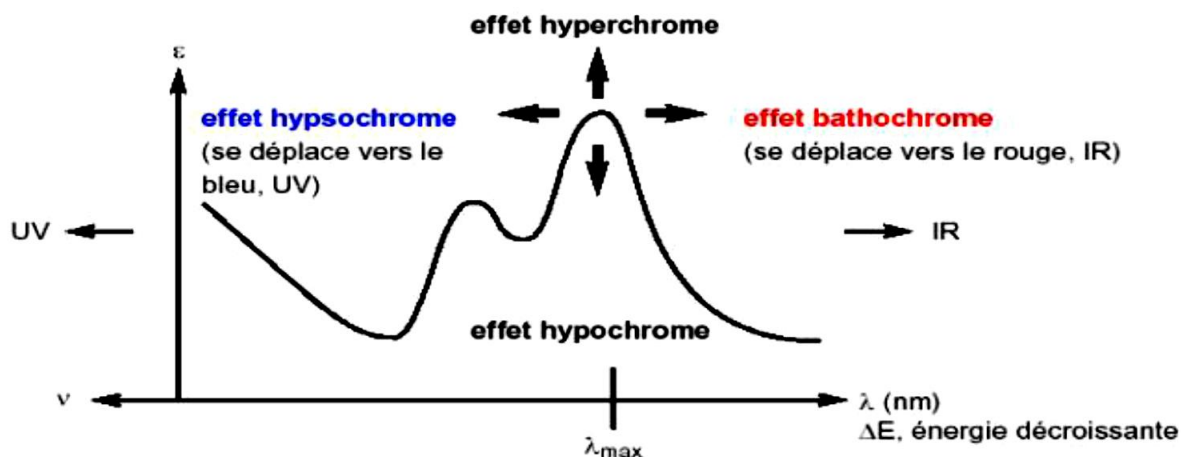


Figure 10 : effet du substituant ou du ligand sur le spectre d'absorption ou d'émission.

I.1.3.6.2 Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.

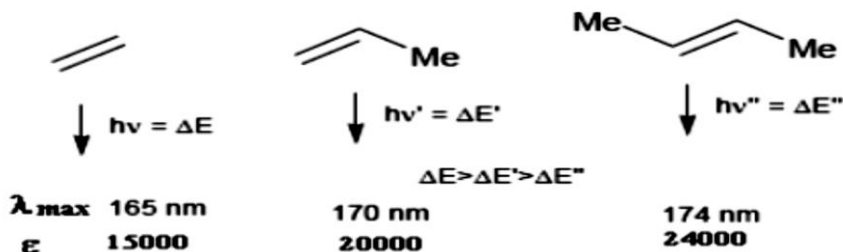


Figure 11 : effet de la substitution sur le spectre d'absorption ou d'émission.

Pour les substituants à effet mésomère (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électrons non-appariées peuvent participer à la résonance, augmentant la conjugaison d'une molécule : -OH, -OR, -X, -NH₂, ... d'où des effets bathochrome et hyperchrome (**Figure 11**).

I.1.3.6.3 Effet de la conjugaison

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies (**Figure 12**).

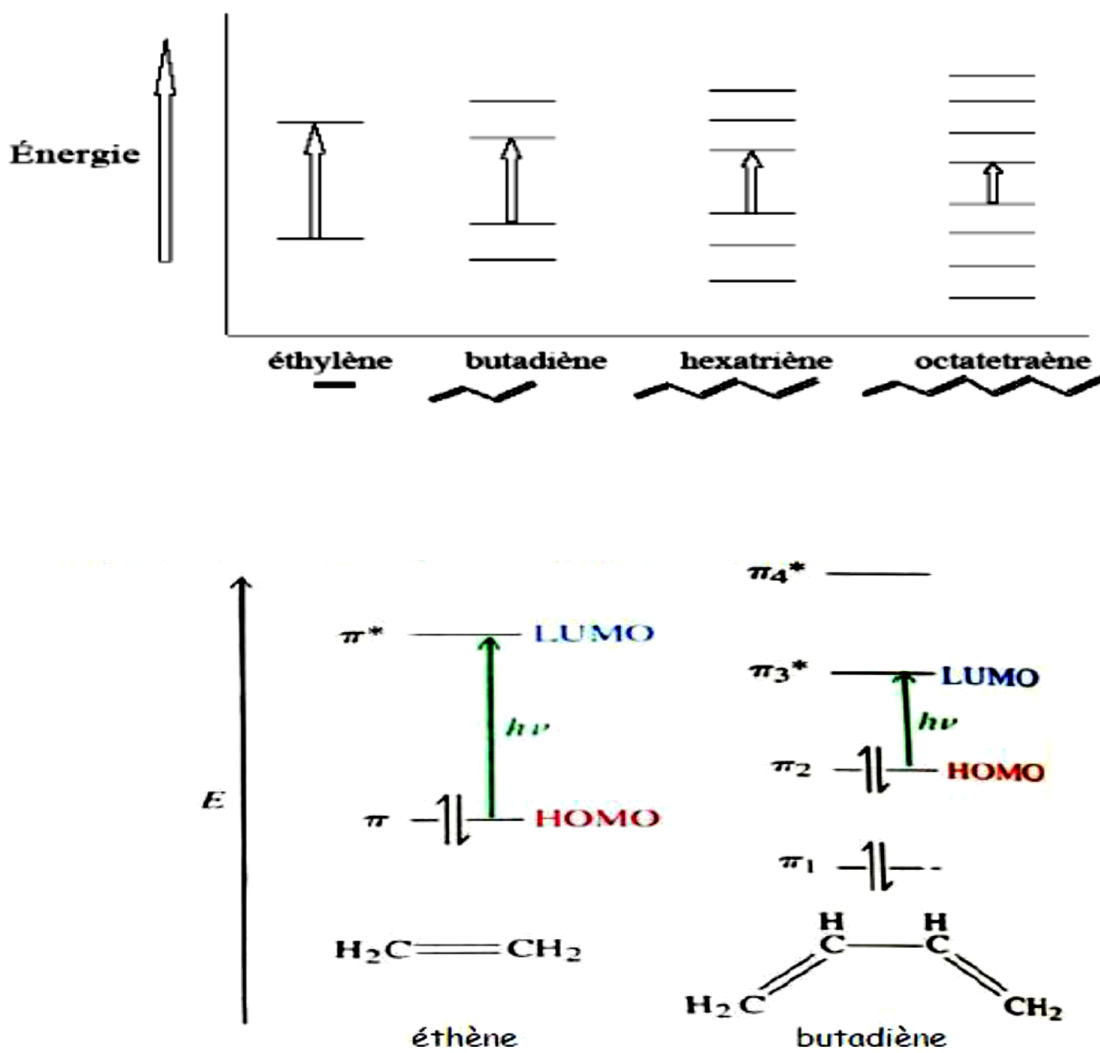


Figure 12 : effet de la conjugaison.

Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Composé	λ_{max}	ϵ_{max}
Ethylène	165	15000
Buta-1,3-diène	217	20900

Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone	236 nm	315 nm

Remarque: Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels dont les formules semi-développées présentent des chromophores conjugués étendus. Ainsi la couleur orangée du β -carotène (**Figure 13**), provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées: $\lambda_{\max} = 497$ et 466 nm (dans le chloroforme).

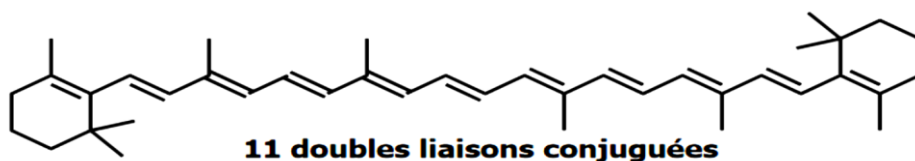


Figure 13 : l'origine de la couleur orangée du β -carotène.

Composés benzéniques : L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées. Le spectre UV du benzène présente 3 bandes dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

$\lambda_{\max} = 184$ nm, $\epsilon = 60000$ / $\lambda_{\max} = 203$ nm, $\epsilon = 7900$ / $\lambda_{\max} = 256$ nm, $\epsilon = 200$

Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible (**Figure 14**).

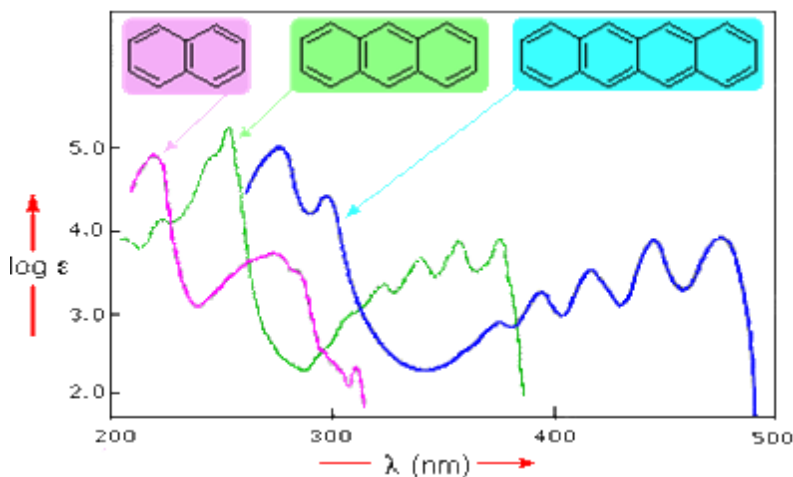


Figure 14 : L'absorption des composés aromatiques.

I.1.3.6.4 Effet du solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité

Cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$: Ex. du groupement carbonyle des fonctions cétones.

Avant l'absorption, la liaison C=O est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition $\Rightarrow \lambda$ diminue par augmentation de la polarité du solvant. (Figure 15)

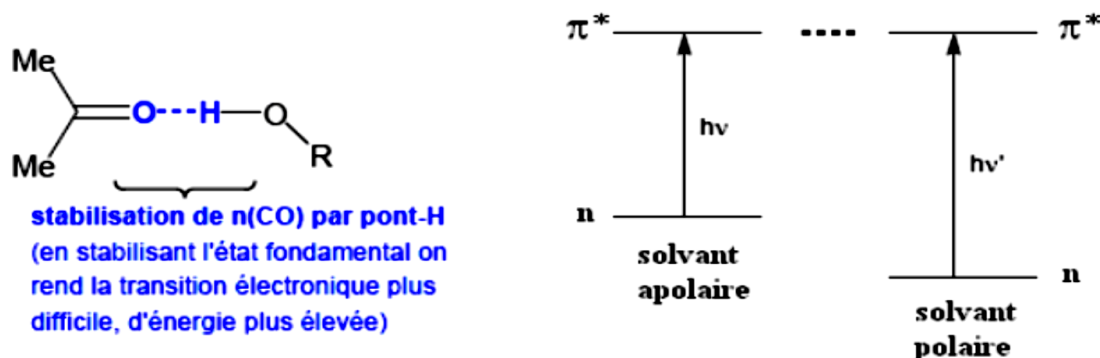


Figure 15 : L'effet du solvant sur l'absorption.

Cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$: Si l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire. E diminue $\Rightarrow \lambda$ augmente par augmentation de la polarité du solvant. [6]

En résumé, l'étude du déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature électronique des transitions observées.

Par augmentation de la polarité du solvant :

Transition $n \rightarrow \pi^*$: effet hypsochrome

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: effet bathochrome

I.1.3.6.5 Effet de la conformation

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore diénique a une énergie différente selon que la conformation est s-cis ou s-trans. Le préfixe s indique que la conformation est repérée par rapport à la liaison simple intermédiaire.

Les diènes acycliques sont sous la forme s-trans qui est la plus stable :

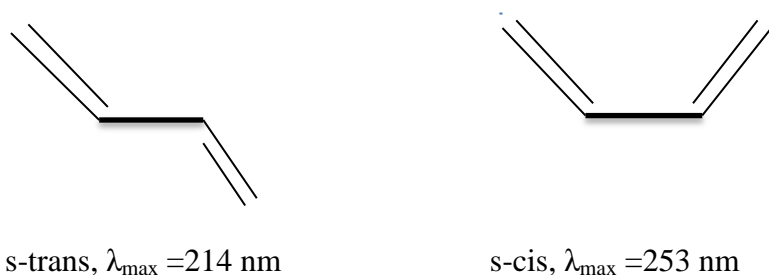


Figure 16 : L'effet la conformation sur l'absorption.

I.1.3.7 Principaux Chromophores

Le spectre UV ou visible ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient. Nous citons par exemple, chromophore éthylénique, Chromophore isolé, Ethylène (Transition π - π^* : $\lambda_{\max} = 165$, $\epsilon = 15000$), Diènes et polyènes. On note un effet bathohyperchrome très remarquable par rapport au chromophore isolé.

n	λ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4} (1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	174	1,6
2	227	2,4
4	310	7,7
6	380	14,7

L'étude des spectres d'un grand nombre de molécules a permis d'établir des corrélations entre structures et maxima d'absorption. Les plus connues sont les règles empiriques, dues à Woodward, Fieser et Scott, qui concernent les diènes et composés carbonylés insaturés.

I.2 Les complexes des métaux de transition

I.2.1 Généralités

Les complexes des métaux de transition sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Ti, Fe, Ni, etc.) lié(s) à un certain nombre de « ligands ». Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl, etc.), des fragments moléculaires (CR_3 , NR_2 , SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal (NR_3 , PR_3 , $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, benzène, etc.). Certains éléments importants de la structure électronique peuvent être obtenus par une description plus simple, qui vise uniquement à donner une répartition formelle des électrons dans le complexe. Bien que plus sommaire et plus limitée dans ses applications, cette approche de la structure électronique se révèle extrêmement utile et ce pour au moins deux raisons :

elle utilise des notions et un langage « classiques », communs à tous les chimistes (structures de Lewis des ligands, électronégativité). Elle fournit des renseignements importants comme le nombre (ou degré) d'oxydation du métal dans le complexe, le nombre d'électrons situés dans l'environnement du métal et ce que l'on a coutume d'appeler la « configuration électronique » du complexe ; de façon un peu surprenante à première vue, elle est d'une grande utilité dans l'approche orbitale lorsqu'il s'agit, par exemple, de connaître le nombre d'électrons à placer dans les OM non liantes du complexe.

Il existe deux façons d'effectuer cette répartition formelle des électrons (ou encore le décompte des électrons) dans un complexe. La première, qui repose sur un modèle « covalent » de la liaison métal-ligand, est principalement utilisée en chimie organométallique, c'est-à-dire dans les complexes qui possèdent une ou plusieurs liaisons métal-carbone. La seconde, basée sur un modèle « ionique » de la liaison métal-ligand dans lequel les deux électrons sont automatiquement attribués au ligand, est plus souvent employée pour les complexes inorganiques. En fait, les deux méthodes peuvent être utilisées indifféremment car elles conduisent, comme nous le verrons, à des conclusions identiques.

I.2.2 Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent

Considérons un complexe monométallique dans lequel le métal de transition M est lié à un certain nombre de ligands (L)_i, ces derniers peuvent être des atomes ou des molécules. Il est important de noter que, dans le modèle covalent, on considère toujours les ligands sous leur forme neutre (H, Cl, O, CO, CN, PR_3 , CH_3 , etc.). Pour effectuer la répartition formelle des

électrons dans ce complexe, il est nécessaire, dans un premier temps, de différencier les ligands selon la nature de leur structure électronique.

I.2.2.1 Classification des ligands (L, X)

La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type L, s'il apporte un seul électron, un ligand de type X. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente, introduite par M. L. H. Green, se généralise et on parle alors de ligands $L_\ell X_x$. [7]

I.2.2.1.1 Ligands L

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes (**Figure 17**). Ces molécules sont des ligands L, la liaison métal-ligand étant assurée par les deux électrons apportés par le ligand. On peut citer par exemple les amines NR_3 et les phosphines PR_3 qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore, la molécule d'eau ou tout éther (OR_2) qui peuvent se coordonner au métal grâce à l'une des deux paires libres de l'atome d'oxygène. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type L par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone.



Figure 17 : Les ligands L (se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes).

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 π , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison σ , comme pour la molécule de dihydrogène (**Figure 18**). [8]



Figure 18 : Les ligands L (les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L).

Dans ces exemples, deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique. On dit que l'haptacité du ligand est égale à 2. Ce type de liaison est noté par la lettre grecque η , la nomenclature utilisée étant respectivement $\eta^2-C_2H_4$ et η^2-H_2 (**Figure 18**).

I.2.2.1.2 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_3), amido (NR_2), alkoxy (OR), cyano (CN) (**Figure 19**), etc..

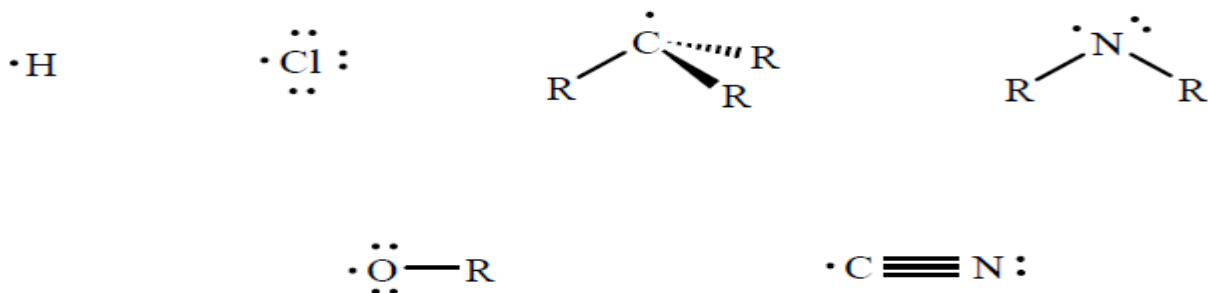


Figure 19 : Représentation graphique des ligands X .

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 ($L :- -M$). 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 ($:X- - -M$). [8]

I.2.2.1.3 Ligands $L_\ell X_x$

D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme $L_\ell X_x$ lorsqu'ils mettent en jeu, pour leur coordination avec le métal, ℓ paires d'électrons et x électrons célibataires.

À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (**Figure 20 (a)**).

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) (**Figure 20 (a)**). L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand X_3 (**Figure 20 (b)**). Conduisant à la formation de complexes « nitrido ». Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.

considéré comme étant entouré de six ligands (et non pas de deux ou de dix). Il s'agit, en fait, d'un complexe pseudo-octaédrique de type $[\text{Fe}(\text{Lig})_6]$!

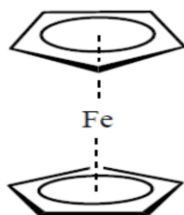


Figure 23 : Représentation graphique du complexe « sandwich ».

Deux autres modes de coordination peuvent être envisagés pour le ligand cyclopentadiényle et sont effectivement observés dans certains complexes. Si seulement trois électrons π (une double liaison et l'électron célibataire, **Figure 21**) sont apportés dans la sphère de coordination du métal, C_5H_5 joue le rôle d'un ligand LX . Dans ce cas, seuls trois atomes de carbone sont liés au métal, le mode de coordination étant alors $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ (**Figure 24 (a)**). Enfin, le métal peut se lier au seul centre radicalaire (ligand X) conduisant à une coordination $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ (**Figure 24 (b)**). Dans ce dernier cas, on ne peut plus parler de complexe π puisque le centre métallique n'interagit qu'avec un seul des atomes de carbone du cycle et forme avec lui une liaison σ .



Figure 24 : Les ligands de type a(η^3, LX) et b(η^1, X).

Cette diversité du mode de coordination se retrouve pour les autres polyènes conjugués. Ainsi, le butadiène peut se comporter comme un ligand L_2 si les électrons des deux liaisons π sont impliqués (η^4 -butadiène, **Figure 25 (a)**) ou comme un ligand L avec une seule liaison π en interaction (η^2 -butadiène, **Figure 25 (b)**).



Figure 25 : Les ligands de type (a(η^4 , L_2)) et b((η^2, L)).

De la même façon, le benzène peut se coordonner en η^6 (ligand L_3 , **Figure 26 (a)**), en η^4 (ligand L_2 , **Figure 26 (b)**) ou en η^2 (ligand L , **Figure 26 (c)**). Dans les modes de coordination η^4 et η^2 , les six atomes de carbone ne sont plus équivalents (quatre et deux sont respectivement liés au métal), ce qui perturbe la conjugaison des électrons π . Cela se traduit notamment par une perte de la planéité du cycle.

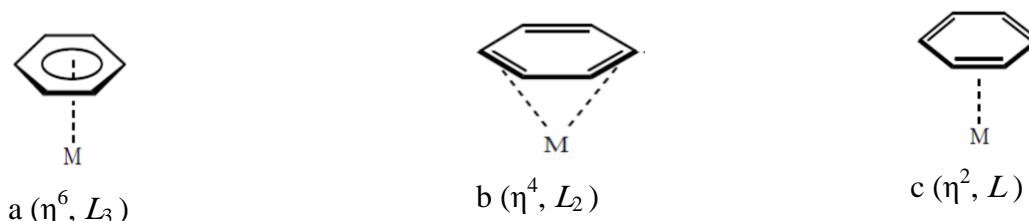


Figure 26 : Représentation graphique des complexes (η^6 , L_3), (η^4 , L_2) et (η^2 , L).

Un cas un peu différent concerne des ligands qui peuvent se lier à un centre métallique par plusieurs sites sans que les électrons mis en jeu soient conjugués. On parle alors de ligands *polydentates* (*bidentates*, *tridentates*), par opposition aux ligands monodentates tels que PR_3 , CR_3 , etc.. Par exemple, le ligand 1,2- bis(diméthylephosphino)éthane est un ligand bidentate puisqu'il peut se coordonner par ses deux sites phosphino (**Figure 27 (a)**). Chacun d'entre eux portant une paire libre, il se comporte vis-à-vis du métal comme un ligand L_2 . Le ligand 1,2-dioxyéthane ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$) est aussi un ligand bidentate (**Figure 27 (b)**), mais chaque atome d'oxygène n'apporte qu'un électron au métal (ligand X_2).

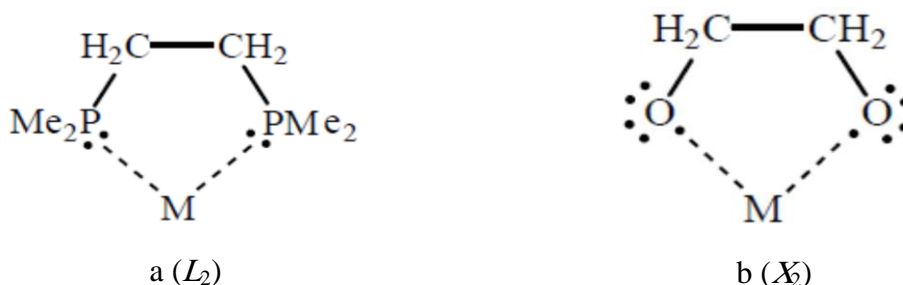


Figure 27 : Représentation graphique des ligands polydentés (bidentés, tridentés).

Terminons ce paragraphe par quelques ligands pour lesquels la classification en ligands L ou X peut poser problème.

La structure de Lewis habituelle pour la molécule de dioxygène, O_2 , fait apparaître une liaison double et deux paires libres sur chaque atome d'oxygène. On pourrait en conclure qu'il s'agit d'un ligand L , que le mode de coordination soit η^1 (par une paire libre) ou η^2 (par la liaison π). Cependant, cette structure de Lewis, dans laquelle tous les électrons sont appariés, n'est pas satisfaisante car le moment magnétique mesuré expérimentalement démontre la présence de deux électrons non appariés avec des spins parallèles (état fondamental triplet). C'est pour cela que O_2 se comporte comme un ligand X_2 et non comme un ligand L .

Un autre exemple est celui des ligands carbéniques CR_1R_2 , dans lesquels il y a, sur l'atome de carbone, deux électrons non utilisés par la formation des liaisons $C-R_1$ et $C-R_2$. Selon la nature des atomes ou des groupes R_1 et R_2 , l'état fondamental peut être diamagnétique, avec les deux électrons non liants appariés et formant une paire libre sur l'atome de carbone (**Figure 28 (a)**), ou paramagnétique avec ces deux électrons découplés (état triplet, **Figure 28 (b)**). Dans le premier cas, il est logique de considérer le carbène comme un ligand L , et dans le second comme un ligand X_2 .³³²



Figure 28: les Carbène comme ligand « les carbènes de Fischer (L) et les carbènes de Schrock (X_2) ».

Ces deux façons de décrire un ligand CR_1R_2 sont effectivement utilisées et cette distinction recouvre deux familles de carbènes dans les complexes organométalliques : les carbènes de Fischer (L) et les carbènes de Schrock (X_2). [8]

I.2.2.1.4 Cas des ligands pontants

Dans les complexes bimétalliques, certains ligands peuvent être « en pont », c'est-à-dire liés simultanément aux deux centres métalliques. On utilise alors la nomenclature μ pour les désigner. Si l'on considère un atome de chlore en pont ($M_2(\mu-Cl)$, **Figure 29**), il se comporte comme un ligand X vis-à-vis du premier centre métallique grâce à son électron célibataire et comme un ligand L vis-à-vis du second centre grâce à l'une de ses paires libres (les rôles des deux centres métalliques pouvant bien sûr être inversés).



Figure 29: Représentation graphique des ligands pontants ($M_2(\mu\text{-Cl})$).

Au total, le chlore est un ligand LX qui apporte trois électrons à l'ensemble des deux centres métalliques. Il en est de même pour les autres ligands dont un atome porte un électron célibataire et au moins une paire libre (OR, SR, NR_2 , PR_2 , etc.). Un oxygène en pont ($M_2(\mu\text{-O})$) est quant à lui un ligand X vis-à-vis de chacun des deux centres métalliques puisqu'il a deux électrons célibataires (**Figure 30**), et donc un ligand X_2 pour l'ensemble du système.



Figure 30 : Représentation graphique des ligands pontants ($M_2(\mu\text{-O})$).

I.2.2.1.5 Ligands Z

Ces ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent pas des électrons au métal, mais au contraire, se lient au métal afin d'obtenir leur paire d'électrons manquante. Exemple : BH_3 , $AlMe_3$.

I.2.2.1.6 Les ligands Chélatants

Certains ligands possédant plusieurs paires libres sur des sites différents séparés l'un de l'autre dans la molécule peuvent former simultanément plusieurs liaisons coordinatives avec le métal central, l'enfermant comme les pinces d'un crabe. On donne à de tels ligands le nom de chélates. Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands monodentés correspondants.

I.2.2.2 Règle des dix-huit électrons

Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18 électrons est très utilisée. En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition. La règle de l'octet signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique. Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour $ns^2 np^6$.

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordination.

Donc Le NEV est très souvent égal à 18, pour les complexes organométalliques des métaux de transition. La structure électronique à 18 électrons pour le NEV donne une grande stabilité aux complexes organométalliques.

Le NEV s'écarte parfois du nombre 18. Plus le métal de transition situé à droite dans le tableau périodique, plus il lui sera facilement compléter sa couche de valence à 18 électrons. Par contre, les métaux situés à gauche dans le tableau périodique peuvent avoir une tendance moyenne ou faible à compléter leur couche de valence à 18 électrons. Il peut même arriver, pour des raisons d'encombrement stérique des ligands. Cependant, les complexes ont un NEV inférieur à 18 électrons, le métal cherche par tous les moyens à s'enrichir électroniquement se liant par des liaisons non comptabilisées en convention.

Les complexes des métaux nobles de 2^{ème} et 3^{ème} ligne des métaux de transition (Ru et Os, Rh et Ir, Pd et Pt) sont des excellents catalyseurs, ont une structure plan-carrée (D_{4h}), (Figure 31) et avec NEV généralement de 16. Ceci est dû au fait que l'orbitale P_z ne peut être occupée dans la géométrie plan carrée. Elle est d'énergie très élevée. Les complexes deviennent alors stables par rapport à la structure du gaz rare à 18 électrons. Dans la catalyse ces complexes réagissent transitoirement pour atteindre 18 électrons de valence.



Figure 31 : Schéma représente les complexes ML4 et ML6.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité. Par contre les ligands inorganiques ayant des champs de ligands faibles conduisent avec le cuivre et le zinc, à des complexes octaédriques ML_6^{+n} (**Figure 31**) ayant des NEV de 21 et 22 électrons respectivement. Dans ces complexes, les 5 orbitales d du métal sont éclatées, sous l'influence des ligands octaédrique, en trois orbitales t_{2g} liantes dégénérées (même énergie) et deux orbitales dégénérées e_g^* antiliantes. L'écart énergétique entre t_{2g} et e_g^* est très faible. Le remplissage partiel des orbitales e_g^* entraîne des NEV pouvant atteindre 22 électron (**Figure 32**). [7]

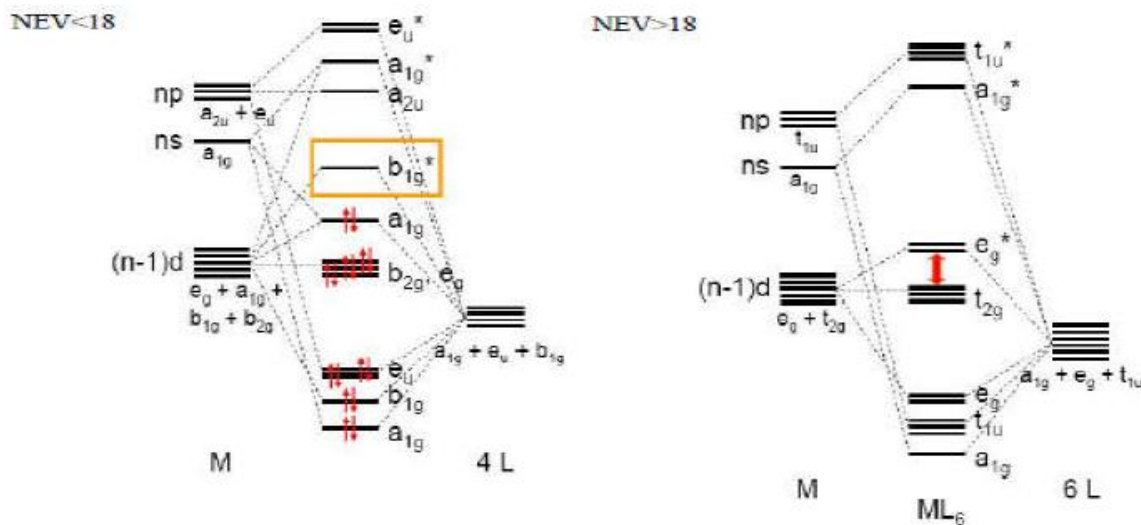


Figure 32 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML4 et ML6, (> et < à 18 é).

I.2.2.3 Décompte des électrons

La nature des ligands étant établie, la seconde étape de cette analyse de la structure électronique des complexes des métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands.

Dans ce qui suit, nous considérerons les complexes $[ML_{\ell} X_x]^q$, dans lesquels le métal M est lié à ℓ ligands L et x ligands X et dont la charge est égale à q . [8]

I.2.2.3.1 Nombre total d'électrons (NTE)

Chaque ligand L apporte deux électrons dans l'environnement du métal, chaque ligand X un électron. Le nombre total d'électrons apportés par les ligands est donc égal à $2\ell+x$. En ce qui concerne le métal de transition, seuls les électrons de valence sont pris en compte, l'hypothèse sous-jacente étant que les électrons de coeur jouent un rôle négligeable dans la formation des liaisons. C'est une approximation tout à fait identique à celle sur laquelle repose la théorie de Lewis. D'autre part, nous ne considérerons par la suite que les éléments de transition correspondant au remplissage progressif des sous-couches 3d, 4d et 5d

La configuration électronique de valence de ces éléments est du type $nd^a(n+1)s^b$, n étant respectivement égal à 3, 4 et 5 pour les première, deuxième et troisième séries de transition.⁵

Le nombre d'électrons apporté par le métal, m , est donc égal à $a + b$. Notons que certains auteurs ne considèrent pas le zinc comme un élément de transition car ses sous-couches sont complètes (configuration électronique de valence $3d^{10} 4s^2$). Cette remarque s'applique aussi au cadmium (Cd, $4d^{10} 5s^2$) et au mercure (Hg, $5d^{10} 6s^2$).

Compte tenu de la charge globale q du complexe, le nombre total d'électrons, N_t , est égal à :

$$N_t = m + 2\ell + x - q \quad (\text{I.6})$$

Par analogie avec la règle de l'octet, il a été proposé qu'un métal de transition cherche à s'entourer d'un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare qui le suit (configuration électronique $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^6$). On obtient ainsi la règle des 18 électrons. on peut toutefois déjà constater que cette règle souffre d'assez nombreuses exceptions. [7]

I.2.2.3.2 Degré d'oxydation (DO)

Pour déterminer le nombre d'oxydation du métal dans le complexe, on effectue une dissociation fictive de tous les ligands en supposant que chacun d'entre eux, L ou X , emporte avec lui la paire d'électrons qui assurait la liaison métal-ligand. La charge restant sur le métal à l'issue de cette décomposition fictive est le nombre d'oxydation du métal dans le complexe. On peut justifier partiellement cette répartition des électrons qui « attribue » la paire de liaison au ligand en remarquant que ce dernier est le plus souvent une entité plus électronégative que le métal de transition. Les liaisons métal-ligand sont donc polarisées et la paire d'électrons est plus fortement localisée sur le ligand que sur le métal. Attribuer les deux électrons d'une

liaison au seul ligand est toutefois une répartition formelle qui exagère la tendance liée à la différence d'électronégativité.

Dans la dissociation fictive envisagée, un ligand L part avec les deux électrons qu'il avait apportés, ce qui ne modifie en rien le nombre d'électrons sur le métal. En revanche, un ligand X , qui n'avait apporté qu'un électron pour former la liaison, se dissocie sous forme anionique X^- en emportant les deux électrons de cette liaison. Il « prend » donc un électron au métal, c'est-à-dire qu'il l'oxyde d'une unité. Le bilan de cette dissociation s'écrit donc :



Le nombre d'oxydation (no) du métal dans le complexe est donc égal à la somme algébrique du nombre de ligands X et de la charge du complexe :

$$no = x + q \quad (\text{I.8})$$

Une notation couramment utilisée pour caractériser l'état d'oxydation d'un métal dans un complexe consiste à faire suivre le symbole chimique du métal par le nombre d'oxydation écrit en chiffres romains (Mn(I), Fe(II), Cr(III), etc.).

Dans les complexes bimétalliques, le calcul du nombre d'oxydation s'effectue en supposant une rupture homolytique de la ou des liaison(s) métal-métal, si elles existent. Cette hypothèse se justifie par le fait que les électronégativités des deux centres métalliques sont égales s'ils sont identiques, ou voisines dans les complexes hétéronucléaires. La présence de liaison(s) entre les métaux ne modifie donc pas leur nombre d'oxydation. À titre d'exemple, un complexe $[Mo(Cl)_2(PR_3)_2]_2$ peut dans un premier temps être décomposé par l'esprit en deux fragments monométalliques $[Mo(Cl)_2(PR_3)_2]$ neutres (rupture homolytique) dans lesquels le nombre d'oxydation du molybdène est +2.

Notons enfin que le nombre d'oxydation ne doit pas être identifié à la charge réelle du métal dans le complexe puisqu'il est calculé en faisant une répartition formelle des électrons entre le métal et les ligands.

I.2.2.3.3 Configuration d_n d'un métal

Le métal, qui apporte m électrons de valence, a un nombre d'oxydation égal à no après formation du complexe. Le nombre formel d'électrons restant sur le métal, n , est donc donné par la relation :

$$n = m - no \quad (\text{I.9})$$

Il s'agit de n électrons qui ne sont pas impliqués dans la formation des liaisons métal-ligand, donc d'électrons « non liants ». La configuration électronique du métal dans le complexe est alors notée d^n .

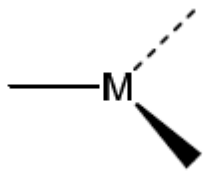
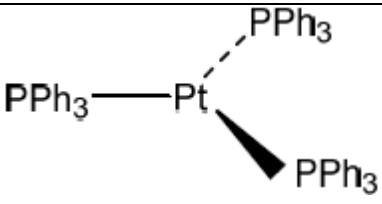
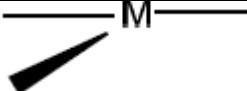
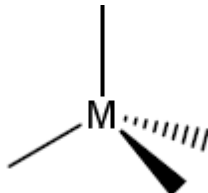
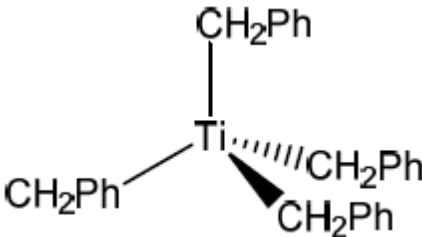
Cette notation peut paraître surprenante à première vue car elle suppose que les électrons non liants sur le métal occupent des orbitales atomiques de type d . Or, dans l'état fondamental de l'atome isolé, l'orbitale s est (à l'exception du palladium) au moins partiellement occupée. C'est l'étude détaillée de la structure électronique des complexes qui permettra de montrer que les électrons non liants sur le métal occupent en effet des orbitales d pures ou des orbitales moléculaires dont la composante principale est une orbitale atomique d .

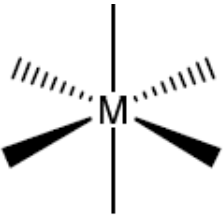
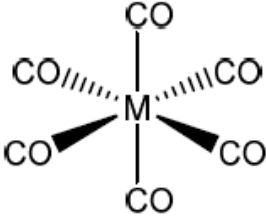
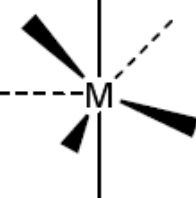
I.2.2.3.4 La coordinence ou nombre de coordination

C'est le nombre de sites de coordination occupés. Ainsi, un ligand L ou X occupe un site, un ligand L_2 ou LX occupe deux sites, un ligand L_3 ou L_2X occupe trois sites. Quand on a mis le complexe sous la forme ML_nX_p , la coordinence est : $C=nL+nx$ (sauf quand il y a un ou plusieurs ligands X_2 ou X_3). Par exemple, pour $[Fe Cp(CO)_2]^-$, on a FeL_4X^- , c'est-à-dire : $C=4+1=5$.

Les géométries correspondant aux coordinance courant sont représentées dans le **Tableau 2**:

Tableau 2 : Les géométries des coordinance courant.

C			Exemple
3	trigonale		
	Forme de T		$[Rh(PPh_3)_3]^+$
4	tétraèdre		

6	Octaèdre		
7	Octaèdre cappé		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$

I.2.2.3.5 Le nombre d' électrons de valence (NEV)

C'est le nombre des électrons présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands .

$$\text{NEV} = nM + 2nL + nX - q \quad (\text{I.10})$$

nM : Le nombre initialement présents dans la couche de valence du métal.

nL : Nombre de ligand (L).

nX : Nombre de ligand (X).

q : La charge du complexe

I.2.2.3.6 Le nombre d' électrons non-liants (NENL)

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\text{NENL} = nM - nX - q \quad (\text{I.11})$$

Le NENL est important pour définir l'activité d'un complexe, par exemple dans un complexe dont le NENL est égale à zéro ne peut être oxydé et les réactions seront limitées aux réactifs apportant des électrons. Le NENL est utilisé pour définir la géométrie d'un complexe. Les orbitales des électrons non liants rentrant en compte dans la répartition de l'espace autour de métal.

I.2.3 Un modèle alternatif : le modèle ionique

Il existe une seconde méthode pour dénombrer les électrons dans un complexe, calculer le nombre d'oxydation du métal et la configuration électronique qui en découle. Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et

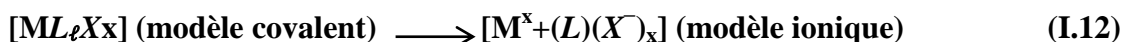
de ligands qui agissent tous comme des bases de Lewis en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons.

I.2.3.1 Des bases de Lewis comme ligands

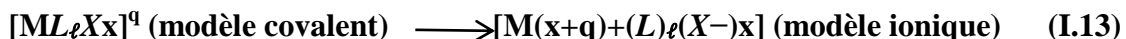
Dans le modèle covalent, les ligands neutres L (ou L_n) apportaient une (ou n) paire(s) d'électrons au métal : par exemple, une pour les amines (NR_3), les phosphines (PR_3), le groupe carbonyle (CO), les composés éthyléniques ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$) et trois pour le benzène (C_6H_6) coordonné selon le mode η^6 . Ces ligands se comportant déjà comme des bases de Lewis dans le modèle covalent, on les considère toujours sous leur forme neutre L (ou L_n) dans le modèle ionique. Par contre, un ligand X du modèle covalent est une espèce radicalaire qui n'apporte qu'un seul électron au métal. Pour le « transformer » en base de Lewis, il faut lui ajouter un électron et donc le considérer sous sa forme anionique X^- . Ainsi, les ligands radicalaires H (hydrogène), Cl (chlore) et CH_3 (radical méthyle) du modèle covalent deviennent-ils des ligands H^- (hydrure), Cl^- (chlorure) et CH_3^- (anion méthyle) dans le modèle ionique. De la même façon, les ligands X_x du modèle covalent, qui ont x électrons célibataires, deviennent des ligands X_x^- dans le modèle ionique. À titre d'exemple, O (X_2) et N (X_3) sont à présent décrits comme O^{2-} et N^{3-} . D'une façon générale, on complète la couche électronique du ligand de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée.

Cela se généralise aux ligands $L_\ell X_x$ du modèle covalent qui deviennent tout naturellement des ligands $L_\ell X_x^-$ dans le modèle ionique. Ainsi, le radical cyclopentadiényle (Cp), espèce neutre avec cinq électrons π (ligand $L_2 X$, **Figure 21**), est considéré sous sa forme monoanionique (Cp^- avec six électrons π).

L'électron supplémentaire attribué à un ligand de type X pour le transformer en base de Lewis provient bien sûr du métal. L'ensemble métal-ligand se décrit alors comme un ligand X^- en interaction avec un cation métallique M^+ , donnant ainsi une description purement ionique de la liaison métal-ligand. En conséquence, un complexe qui était noté $\text{ML}_\ell X_x$ dans le modèle covalent s'écrit, dans le modèle ionique, sous la forme d'un cation métallique de charge (x) lié à $(\ell + x)$ bases de Lewis (**I.12**).



Si le complexe porte une charge globale q , la charge du centre métallique dans le modèle ionique devient égale à $(x + q)$ (**I.13**).



Cette « redistribution » des électrons à l'intérieur du complexe peut se justifier par la plus forte électronégativité des ligands comparée à celle des métaux : un ligand X « attire » à lui les deux électrons de la liaison métal-ligand et devient X^- . Notons enfin que le nom donné à certains complexes est directement lié au modèle ionique. Ainsi, les complexes avec plusieurs ligands H($[ReH_9]^{2-}$ parexemple) sont appelés des « polyhydrures ».

I.2.4 Les interactions orbitales

Dans le cadre de la théorie des Orbitales Moléculaires (OM), donner la « structure orbitale » d'un complexe, ou d'une molécule quelconque, consiste à donner la « forme » et l'ordre énergétique des OM. Le plus souvent, elles sont exprimées comme des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques (CLOA) des différents atomes constitutifs du système étudié. Ce sont les valeurs relatives et les signes des différents coefficients qui caractérisent la forme d'une OM. La structure électronique est ensuite obtenue en plaçant les électrons dans ces orbitales, en commençant par remplir celles qui sont les plus basses en énergie.

Une méthode fréquemment utilisée pour construire les OM consiste à décomposer le système moléculaire étudié en deux sous-systèmes plus simples dont les orbitales (atomiques ou moléculaires) sont connues. Les OM du système dans son ensemble sont alors obtenues en faisant interagir les orbitales des deux fragments. Dans ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement les principales règles qui régissent l'interaction de deux orbitales sur deux fragments. Pour simplifier, nous supposons qu'il s'agit d'orbitales atomiques, mais cela n'enlève rien à la généralité des conclusions.

I.2.4.1 Interaction de deux orbitales de même énergie

Considérons par exemple l'interaction de deux orbitales identiques de type s, χ_1 et χ_2 (**Figure 33**).

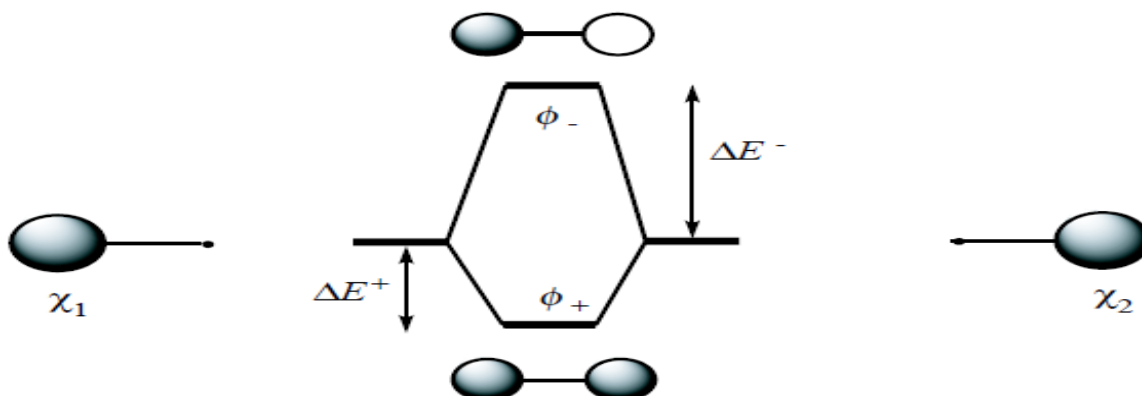


Figure 33 : Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie.

Leur interaction conduit à la formation d'une OM liante (ϕ^+) et d'une OM antiliante (ϕ^-). La première est la combinaison en phase (coefficients de même signe) des deux orbitales χ_1 et χ_2 , la seconde la combinaison en opposition de phase (coefficients de signes opposés) de ces mêmes orbitales. Dans chacune des deux OM, les coefficients de χ_1 et de χ_2 sont égaux en valeur absolue puisque les orbitales qui interagissent sont identiques.

Du point de vue énergétique, l'OM liante est plus basse en énergie que les orbitales de départ et l'OM antiliante plus haute. Il est important de noter que la déstabilisation du niveau antiliant (ΔE^-) est supérieure à la stabilisation du niveau liant (ΔE^+). On peut montrer d'autre part que ces deux quantités sont proportionnelles au recouvrement S entre les orbitales qui interagissent. La stabilisation de l'OM liante et la déstabilisation de l'OM antiliante sont donc d'autant plus importantes que ce recouvrement est grand.

Nous serons fréquemment amenés par la suite à considérer des interactions qui mettent en jeu deux ou quatre électrons. Dans le premier cas (**Figure 34 (a)**), les deux électrons occupent après interaction l'OM liante, ce qui entraîne une stabilisation de l'énergie électronique égale à $2\Delta E^+$.^[9] En conséquence, la stabilisation associée à une interaction à deux électrons entre orbitales de même énergie est proportionnelle à leur recouvrement S .

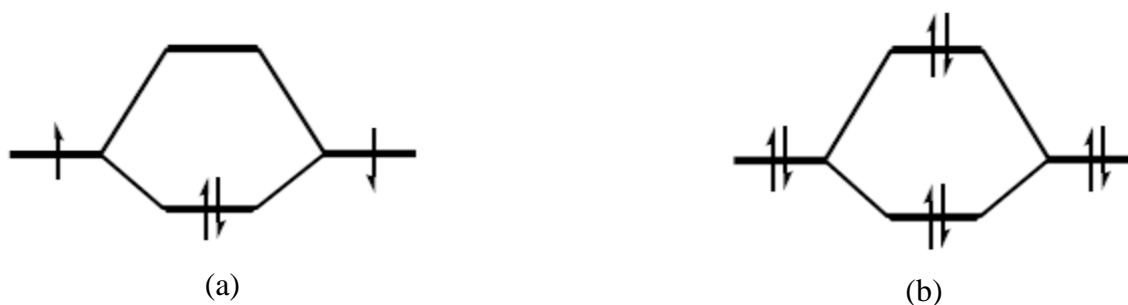


Figure 34 : Diagramme d'interaction à deux électrons (a) ou à quatre électrons (b).

Dans le cas d'une interaction à quatre électrons (**Figure 34 (b)**), les orbitales liante et antiliante sont doublement occupées. Étant donné que ΔE^- est supérieur à ΔE^+ , l'interaction à quatre électrons est déstabilisante et on peut montrer que la déstabilisation est proportionnelle au carré du recouvrement, S^2 .

I.2.4.2 Interaction de deux orbitales d'énergies différentes

Considérons à présent le cas plus général où les deux orbitales, χ_1 et χ_2 , sont d'énergies différentes ($\epsilon_1 < \epsilon_2$, **Figure 35**). Leur interaction conduit à la formation d'une orbitale liante (ϕ^+), d'énergie plus basse que la plus basse des orbitales de départ (χ_1), et d'une orbitale antiliante (ϕ^-) plus haute en énergie que la plus haute des orbitales de départ (χ_2). Comme dans le cas précédent, la stabilisation de l'orbitale liante (ΔE^+) par rapport au niveau de χ_1 est plus faible que la déstabilisation de l'orbitale antiliante (ΔE^-) par rapport au niveau de χ_2 (**Figure 35**). On peut montrer que ces deux quantités sont proportionnelles au carré du recouvrement entre les orbitales et inversement proportionnelles à leur différence d'énergie ($\Delta\epsilon$), c'est-à-dire proportionnelles à $S^2/\Delta\epsilon$. L'interaction est donc d'autant plus forte que le recouvrement entre les orbitales est grand et leur différence d'énergie faible.

En ce qui concerne les coefficients, l'orbitale liante (ϕ^+) est principalement développée sur le centre (ou le fragment) qui porte l'orbitale la plus basse (ici χ_1), alors que la polarisation inverse est observée dans l'orbitale antiliante (ϕ^-), avec un coefficient plus important pour χ_2 (**Figure 35**). D'un point de vue chimique, cela signifie que l'OM liante est surtout développée sur le centre (ou le fragment) le plus électronégatif, l'OM antiliante sur le centre (ou le fragment) le moins électronégatif.

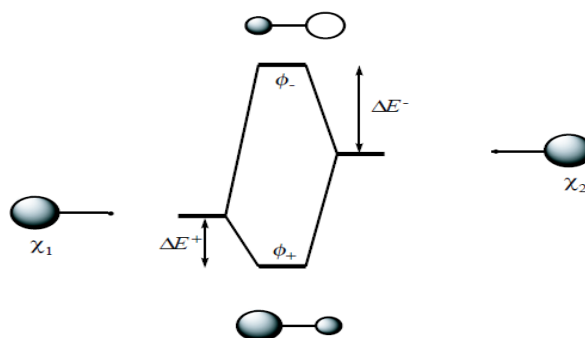


Figure 35 : Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes.

Si l'on considère une interaction à deux électrons entre χ_1 , doublement occupée, et χ_2 , vacante (**Figure 36 (a)**), les deux électrons sont stabilisés d'une quantité égale à $2\Delta E^+$. La stabilisation

associée à une interaction à deux électrons entre deux orbitales d'énergies différentes est donc proportionnelle au carré du recouvrement et inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre les orbitales, c'est-à-dire proportionnelle à $S^2/\Delta\varepsilon$. Une interaction à quatre électrons est par contre déstabilisante puisque ΔE^- est supérieur à ΔE^+ (**Figure 36 (b)**). On peut montrer que la déstabilisation associée à une interaction à quatre électrons est proportionnelle au carré du recouvrement, S^2 .

Les diagrammes d'interaction à deux orbitales (**Figure 34 (a) à Figure 36 (b)**) permettent d'établir un lien entre la notion de paire de liaison au sens de Lewis et la description fournie par les OM. La paire de liaison correspond à la double occupation de l'OM liante, l'OM antiliante étant vacante. Ainsi, il y a une liaison dans H_2 (orbitales identiques, **Figure 34 (a)**) et dans HeH^+ (orbitales différentes, **Figure 36 (a)**). Par contre, si quatre électrons sont mis en jeu, l'OM antiliante est doublement occupée et aucune liaison chimique ne se développe entre les deux atomes. C'est ce qui est observé par exemple pour He_2 (orbitales identiques, **Figure 34(b)**) et HeH^- (orbitales différentes, **Figure 36 (b)**), espèces dans lesquelles les deux atomes restent séparés.

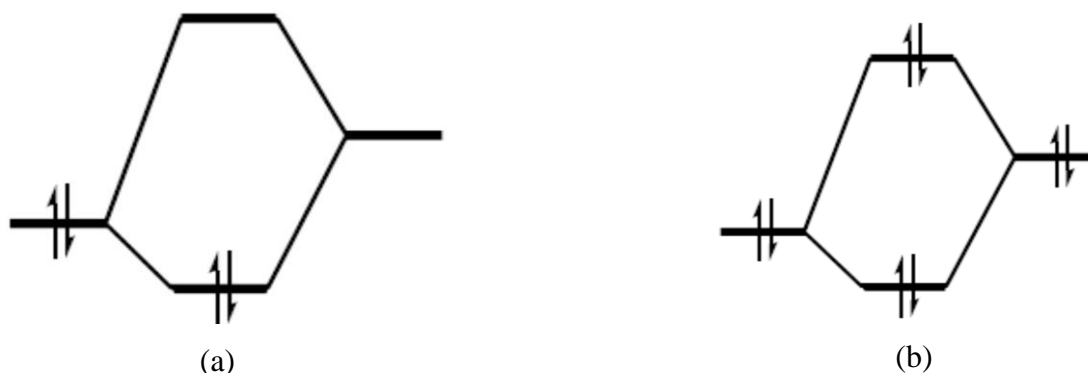


Figure 36 : Diagramme d'interaction à deux électrons (a) ou à quatre électrons (b) entre deux orbitales d'énergies différentes.

I.2.4.3 Rôle de la symétrie

L'interaction de deux orbitales χ_1 et χ_2 se traduit par une stabilisation (déstabilisation) de l'OM liante (antiliante), proportionnelle au recouvrement S si les orbitales sont de même énergie, à $S^2/\Delta\varepsilon$ si elles sont d'énergies différentes. Dans les deux cas, il n'y a pas d'interaction si le recouvrement est égal à zéro. Or celui-ci est égal à l'intégrale sur tout l'espace du produit des fonctions χ_1^* et χ_2 . Pour que cette intégrale soit différente de zéro, il

faut que ces deux fonctions soient bases de la même représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule, ou, en termes plus simples, soient de même symétrie. Si elles sont de symétries différentes, l'intégrale est rigoureusement égale à zéro et on dit que le recouvrement est nul par symétrie.

Dans le cas général de l'interaction de deux fragments portant chacun plusieurs orbitales, cette remarque permet de simplifier considérablement les diagrammes d'interaction : on ne fait interagir que les orbitales de même symétrie.

I.2.4.4 Interactions σ , interactions π

Deux types d'interaction sont souvent distingués : les interactions σ qui mettent en jeu un recouvrement axial entre les orbitales et les interactions π qui mettent en jeu un recouvrement latéral. Ces deux types de recouvrement sont illustrés respectivement en **Figure 37(a)** et **Figure 37(b)** pour deux orbitales p dont les axes de révolution sont soit confondus (recouvrement axial) soit parallèles (recouvrement latéral). Notons qu'une autre façon de caractériser les interactions π est de remarquer que les orbitales mises en jeu ont un plan nodal commun (P , **Figure 37(b)**).



Figure 37 : Schéma représente les interactions σ et les interactions π .

En général, les interactions σ sont plus fortes que les interactions π car le recouvrement axial est plus grand que le recouvrement latéral. La séparation énergétique des OM formées est donc plus grande pour les OM σ (liante) et σ^* (antiliante) que pour les OM π et π^* .

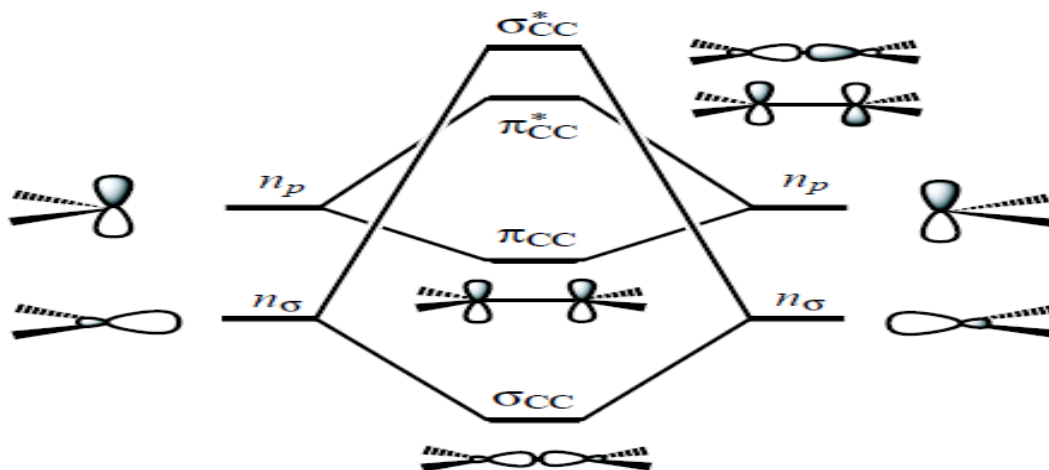


Figure 38: Construction des OM σ_{CC} et π_{CC} de l'éthylène à partir des orbitales n_{σ} et n_p sur chaque fragment CH_2 .

Un exemple caractéristique est celui de la molécule d'éthylène (C_2H_4) dont la construction des OM σ_{CC} et π_{CC} à partir des orbitales non liantes (notées n_{σ} et n_p) des fragments CH_2 est rappelée dans la **Figure 38**: l'ordre des quatre OM obtenues est, par énergies croissantes, σ_{CC} , π_{CC} , σ_{CC}^* et π_{CC}^* .

I.2.5 Orbitales du métal

Dans le cas des complexes des métaux de transition monométalliques, il paraît assez naturel de construire les OM en faisant interagir les orbitales du centre métallique avec celles des ligands. Nous allons donc examiner à présent quelles sont les orbitales que l'on doit retenir sur le métal et sur les ligands pour obtenir, après interaction, une description satisfaisante de la structure orbitale du complexe.

Pour le centre métallique, les orbitales atomiques (OA) décrivant les électrons de coeur ne seront pas prises en compte pour la construction des OM du complexe. Cette approximation peut être justifiée en considérant que ces orbitales n'ont une amplitude importante que dans la région de l'espace proche du noyau et qu'elles jouent donc un rôle négligeable dans la formation des liaisons. On retiendra par contre les OA de valence occupées dans l'état fondamental de l'atome isolé (nd et $(n+1)_s$) ainsi que les orbitales $(n+1)_p$ qui, bien que vacantes dans l'atome isolé, contribuent à la formation des liaisons métal-ligand dans les complexes des métaux de transition. Ce sont donc au total neuf orbitales atomiques qui seront retenues pour le métal, cinq orbitales d , une orbitale s et trois orbitales p .

I.2.5.1 Description des orbitales de valence

En ce qui concerne les orbitales s et p , on utilise la représentation conventionnelle usuelle[10] (**Figure 39**) qui rend compte de leurs caractéristiques essentielles :

- i) symétrie sphérique de l'orbitale s ;
- ii) existence pour les orbitales p_x , p_y et p_z d'un axe de révolution (respectivement O_x , O_y et O_z) et d'un plan nodal perpendiculaire à cet axe (respectivement yOz , xOz et xOy), c'est-à-dire d'un plan dans lequel l'amplitude de l'orbitale est nulle. Les orbitales p changent de signe quand on traverse le plan nodal, ce qui conduit à les représenter par deux « lobes », l'un grisé (amplitude positive), l'autre blanc (amplitude négative).

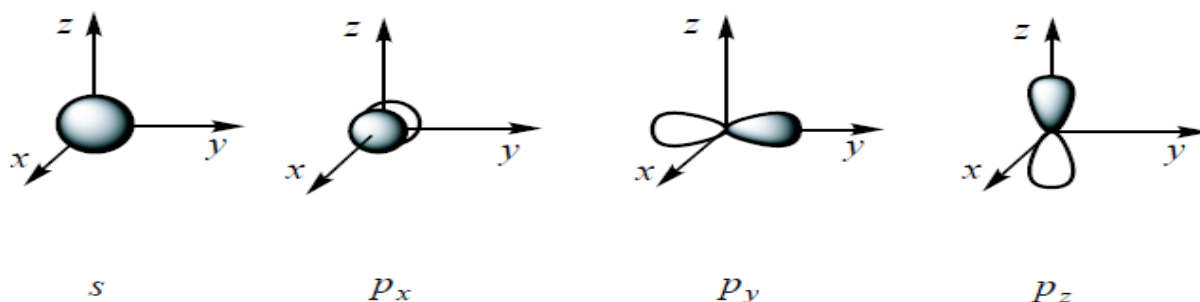


Figure 39 : la représentation conventionnelle des orbitales de valence.

Notons que la représentation de l'orbitale dont l'axe de révolution est perpendiculaire au plan de la feuille (p_x , **Figure 39**) pose un problème particulier. En effet, cette fonction est identiquement nulle dans ce plan (plan nodal yOz), le lobe positif étant dirigé vers l'avant, le lobe négatif vers l'arrière. Compte tenu de la symétrie de révolution autour de l'axe Ox , les intersections de ces lobes avec des plans parallèles au plan nodal, situés vers l'avant ou vers l'arrière, sont des cercles. La représentation conventionnelle de cette orbitale est constituée de deux cercles décalés qui représentent chaque lobe vu en perspective.

La présence de cinq orbitales de valence de type d est bien sûr la caractéristique principale des métaux des trois premières séries de transition. Pour les atomes hydrogénoïdes (atomes à un électron avec une charge nucléaire égale à $+Z$), des solutions analytiques exactes de l'équation de Schrödinger peuvent être obtenues (ce qui n'est pas le cas pour les atomes polyélectroniques). Les expressions des orbitales $3d$ sont données ci-dessous (formules (I.14) à (I.19)), les parties radiales ($R_{3,2}(r)$) et angulaires étant toutes deux normalisées. Des expressions analogues sont obtenues pour les orbitales $4d$ et $5d$ des atomes hydrogénoïdes, seule la partie radiale de la fonction ($R_{4,2}$ et $R_{5,2}$) étant modifiée.

$$3d_{xy} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{xy}{r^2} \quad (\text{I.14})$$

$$3d_{xz} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{xz}{r^2} \quad (\text{I.15})$$

$$3d_{yz} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{yz}{r^2} \quad (\text{I.16})$$

$$3d_{x^2-y^2} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2-y^2}{r^2} \quad (\text{I.17})$$

$$3d_z^2 = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \quad (\text{I.18})$$

Avec :

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{z^3}{a_0^3}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \quad (\text{I.19})$$

Dans cette dernière expression (I.19), a_0 est le rayon de Bohr, égal à 0,529 Å, et Z la charge du noyau. Dans quelle mesure ces orbitales hydrogénoïdes sont-elles adaptées pour décrire les orbitales d des métaux de transition ? Dans les atomes polyélectroniques ? les orbitales ne diffèrent des orbitales hydrogénoïdes que par la partie radiale qui est adaptée de façon à tenir compte de la charge du noyau et de l'effet d'écran exercé par les autres électrons. La partie angulaire des orbitales étant conservée, les expressions obtenues pour les orbitales 3d des atomes hydrogénoïdes permettent en fait d'analyser les propriétés de symétrie des orbitales d de tous les métaux de transition.

Notons tout d'abord que les noms attribués à ces orbitales (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2) sont directement reliés à l'expression de la partie angulaire de l'orbitale considérée. À une distance r donnée du noyau, l'orbitale d_{xz} a une amplitude proportionnelle au produit des coordonnées x et z du point considéré (formule (I.15)). Il en est de même pour les orbitales d_{yz} , d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Seule l'orbitale d_z^2 échappe partiellement à cette règle. Son nom suggère qu'elle se développe uniquement le long de l'axe z . En fait, cette orbitale présente également une amplitude plus faible et de signe opposé dans le plan xy et, selon la formule (I.18), il serait plus logique de l'appeler $d_{2z^2-(x^2+y^2)}$.

Il est important de préciser les représentations graphiques de ces orbitales que l'on utilisera dans la suite de cet ouvrage. Elles mettent en évidence les propriétés de symétrie des orbitales, les régions de l'espace où l'amplitude est maximale, celles où elle est nulle (surfaces nodales), autant d'éléments importants pour analyser ultérieurement les interactions

entre les orbitales d et les orbitales portées par les ligands. Considérons par exemple l'orbitale d_{yz} . Son expression analytique (formule (I.16)) montre qu'elle s'annule pour $y = 0$ (c'est-à-dire en tout point du plan xz) et pour $z = 0$ (plan xy) : xz et xy sont donc deux plans nodaux pour l'orbitale d_{yz} . D'autre part, l'amplitude est maximale le long des bissectrices des axes y et z . Enfin, elle est positive lorsque y et z sont de même signe et négative dans le cas contraire. L'ensemble de ces propriétés est bien traduit par la représentation graphique donnée en **Figure 40**.

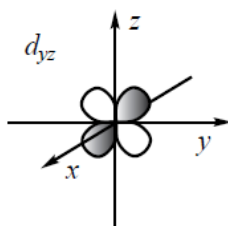


Figure 40 : La représentation graphique d_{yz} .

Les orbitales d_{xy} (formule (I.14)) et d_{xz} (formule (I.15)) se déduisent de l'orbitale d_{yz} par une rotation de 90° respectivement autour des axes y et z . Elles présentent des propriétés de symétrie analogues avec deux plans nodaux (xz et yz pour d_{xy} , xy et yz pour d_{xz}), un maximum d'amplitude le long des bissectrices des axes (x, y) ou (x, z) et une alternance des signes. Leur représentation graphique pose le même problème que celui rencontré pour l'orbitale p_x (**Figure 39**) dans la mesure où le plan de la feuille (yz) est l'un des plans nodaux. De la même façon, on représente l'intersection des lobes avec des plans parallèles au plan de la feuille, situés vers l'avant ou vers l'arrière, la partie arrière de l'orbitale étant en partie masquée par la partie avant (**Figure 41 (a)** et **Figure 41 (b)**).



Figure 41 : La représentation graphique d_{xy} et d_{xz} .

L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (formule (I.17)) a une amplitude maximale le long des axes x et y et possède également deux plans nodaux qui sont les plans bissecteurs des axes x et y (**Figure 42 (a)**). Une autre représentation de cette orbitale est donnée en **Figure 42 (b)**, dans laquelle l'axe x est perpendiculaire au plan de la feuille. Les lobes dirigés le long de cet axe sont alors représentés par deux cercles décalés.

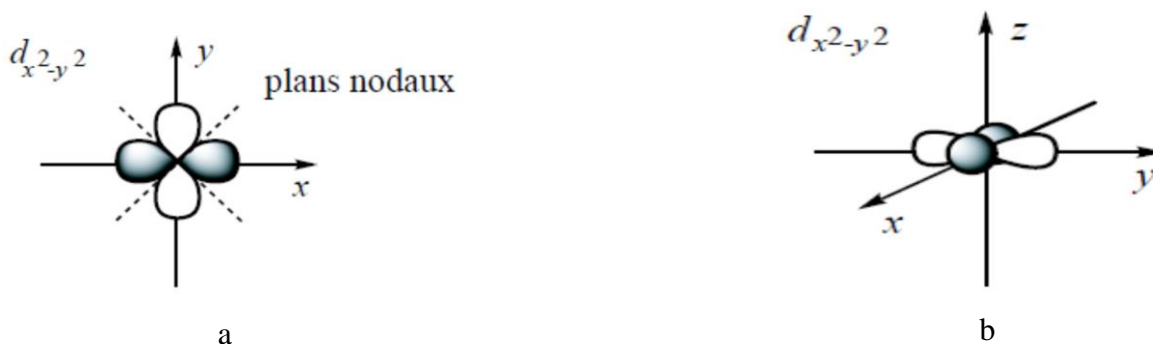


Figure 42 : La représentation graphique $d_{x^2-y^2}$ a et b.

Enfin, la forme de l'orbitale d_z^2 est très différente des précédentes. Son expression analytique (formule (I.18)) montre que son amplitude est maximale le long de l'axe z et positive quel que soit le signe de z. Par contre, elle est négative dans le plan xy ($z = 0$), ce changement de signe impliquant l'existence d'une surface nodale. L'équation de cette surface, $z^2 = (x^2 + y^2)/2$ d'après la formule (I.18), définit un cône dont l'angle au sommet, θ , est égal à $109,5^\circ$ (angle du tétraèdre). L'ensemble de ces propriétés est reproduit par la représentation conventionnelle donnée en **Figure 43**.

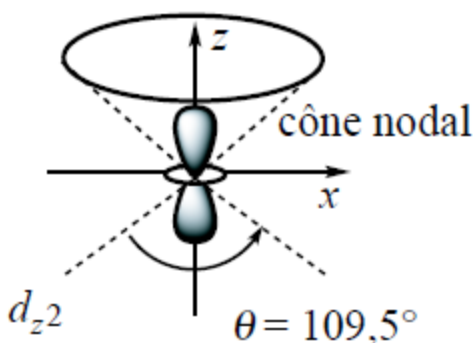


Figure 43 : La représentation graphique d_z^2 .

Notons pour conclure que les expressions analytiques des orbitales sont définies au signe près. Il en est donc de même pour les représentations graphiques qui en sont données. Concrètement, cela signifie qu'on peut inverser tous les signes dans la représentation d'une orbitale, par exemple représenter l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ par des lobes négatifs (blancs) le long de l'axe x et des lobes positifs (grisés) le long de l'axe y. Toutes les propriétés de l'orbitale

(zones d'amplitude maximale, alternance des signes, surfaces nodales) sont conservées par cette nouvelle représentation.

Notations : dans un souci de simplification, les cinq orbitales d sont souvent notées xy , xz , yz , x^2-y^2 et z^2 . C'est la notation que nous adopterons par la suite.

I.2.5.2 Énergie des orbitales

Il est possible de déterminer à partir de données spectroscopiques l'énergie des orbitales nd et $(n+1)s$ des métaux de transition de configuration électronique fondamentale $nd^a(n+1)s^b$. [11] Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 3. Elles appellent quelques remarques qui seront utiles lors de la construction des diagrammes d'interaction entre les orbitales du métal et celles des ligands. Lorsqu'on se déplace de gauche à droite dans une série donnée, l'énergie des orbitales s et d diminue (elle devient plus négative). Cet abaissement de l'énergie des orbitales est relié à l'augmentation de la charge nucléaire Z qui renforce l'interaction entre le noyau et l'électron. L'évolution est toutefois nettement moins marquée pour les orbitales s que pour les orbitales d . Cela tient au fait que les électrons $(n+1)s$ sont fortement écrantés par les électrons nd . En conséquence, la charge effective $Z_{(n+1)s}^*$ (charge nucléaire Z diminuée de la constante d'écran $\sigma(n+1)s$) ressentie par les électrons s varie peu d'un élément au suivant : l'augmentation d'une unité de la charge nucléaire est en grande partie compensée par la présence d'un électron d supplémentaire qui fait écran.

Tableau 3 : Énergies (en eV) des orbitales s et d des éléments de transition du bloc d obtenues à partir de données spectroscopiques.

1 ^e série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ε_{3d}	-7,92	-9,22	-10,11	-10,74	-11,14	-11,65	-12,12	-12,92	-13,46	-17,29
ε_{4s}	-6,60	-7,11	-7,32	-7,45	-7,83	-7,90	-8,09	-8,22	-8,42	-9,39
2 ^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ε_{4d}	-6,48	-8,30	-8,85	-9,14	-9,25	-9,31	-9,45	-9,58	-12,77	-17,85
ε_{5s}	-6,70	-7,31	-7,22	-7,24	-7,21	-7,12	-7,28	-7,43	-7,57	-8,99
3 ^e série	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ε_{5d}	-5,28	-6,13	-7,58	-8,76	-9,70	-10,00	-10,21	-10,37	-11,85	-15,58
ε_{6s}	-7,04	-7,52	-8,45	-8,51	-8,76	-8,81	-8,83	-8,75	-9,22	-10,43

Au contraire, les électrons d sont faiblement écrantés par les électrons s si bien que la charge effective Z_{nd}^* augmente de près d'une unité quand on passe d'un élément à l'autre, ce qui

entraîne une forte stabilisation de l'énergie des orbitales d . Si l'on considère à présent l'évolution par colonnes, l'ordre énergétique des orbitales d dans les quatre premières colonnes est $\sigma_{3d} < \sigma_{4d} < \sigma_{5d}$ alors qu'il y a inversion des niveaux $4d$ et $5d$ dans les quatre suivantes ($\sigma_{3d} < \sigma_{4d} > \sigma_{5d}$). Enfin, à l'exception de quatre éléments (Y, Lu, Hf et Ta), l'énergie des orbitales nd est inférieure à celle de l'orbitale $(n + 1)s$. En ce qui concerne l'énergie des orbitales $(n+1)p$, elle est, comme pour tous les atomes, supérieure à celle de l'orbitale $(n + 1)s$. L'ordre énergétique des orbitales est donc : $\sigma_{nd} < \sigma_{(n+1)s} < \sigma_{(n+1)p}$ pour la grande majorité des métaux de transition du bloc d .

I.2.6 Orbitales des ligands

En ce qui concerne les ligands, il n'est pas possible de définir un jeu d'orbitales qui, quelle que soit la nature du ligand, puisse être utilisé pour décrire les interactions avec le métal. En effet, les orbitales à considérer sont, d'une façon générale, celles dont l'énergie est assez proche de celles des orbitales du métal et qui développent un recouvrement important avec ces dernières. Selon la nature du ligand, une ou plusieurs orbitales peuvent répondre à ces critères.

I.2.6.1 Une seule orbitale par ligand : interaction σ

Le cas pour lequel il est le plus légitime de ne retenir qu'une seule orbitale est celui du ligand H puisqu'il ne possède qu'une orbitale de valence, l'orbitale $1s_H$. Cette orbitale, qui contient un électron (ligand X), peut être utilisée pour former une liaison σ_{M-H} par combinaison avec une orbitale du métal, par exemple l'orbitale z^2 (**Figure 44**).



Figure 44 : La représentation graphique de l'interaction σ .

Pour certains ligands plus complexes, il est également possible, en première approximation, de ne retenir qu'une seule orbitale pour décrire l'interaction métal-ligand. C'est notamment le cas pour les ligands de type AH_3 (ou plus généralement AR_3) dont la structure orbitale est rappelée dans la **Figure 46**. Ainsi, pour une amine ou une phosphine (ligands L), il est en général suffisant de considérer l'orbitale non liante $2a_1$ (**Figure 46**) caractérisant la paire libre

portée par l'atome d'azote ou de phosphore (**Figure 45 (a)**). Il en est de même pour le ligand méthyle, CH_3 , ou plus généralement pour un radical alkyle CR_3 , l'orbitale non liante étant dans ce cas simplement occupée (ligand X) (**Figure 45 (b)**). Cette orbitale est la plus haute orbitale occupée du ligand et son niveau d'énergie n'est pas très différent de celui des orbitales d de la plupart des métaux de transition. De plus, son recouvrement avec une orbitale du métal (par exemple z^2 , **Figure 45 (c)**) est important puisqu'il s'agit d'une orbitale hybride polarisée en direction du centre métallique. L'interaction qui se développe conduit à la formation d'une OM liante et d'une OM antiliante. Si la première est doublement occupée et la seconde vacante, il existe une liaison σ entre le métal et le ligand ($\sigma_{\text{M-PR}_3}$, ou $\sigma_{\text{M-CR}_3}$, **Figure 45 (c)**).

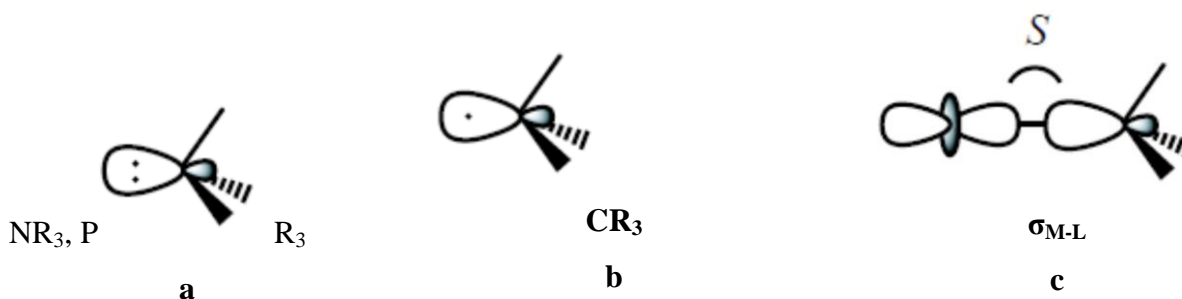


Figure 45 : La représentation graphique de l'interaction métal-ligand (ligands de type AR_3).

Ne retenir que l'orbitale non liante sur des ligands comme NR_3 , PR_3 ou CR_3 revient à considérer que les interactions des autres OM avec les orbitales du métal sont faibles devant l'interaction σ décrite précédemment. Cette hypothèse peut se justifier en considérant la structure orbitale des molécules de type AH_3 pyramidales (**Figure 46**) qui fait apparaître trois orbitales moléculaires liantes ($\sigma_{\text{A-H}}$), caractérisant les liaisons A-H, l'orbitale non liante, principalement développée sur l'atome central, et trois orbitales antiliantes $\sigma_{\text{A-H}}^*$. Les orbitales liantes du ligand peuvent aussi interagir avec les orbitales du métal. Toutefois, elles sont beaucoup plus basses en énergie, car ce sont des orbitales caractérisant les liaisons $\sigma_{\text{A-H}}$. D'autre part, elles sont développées en partie sur les atomes d'hydrogène, c'est-à-dire dans la direction opposée au métal.

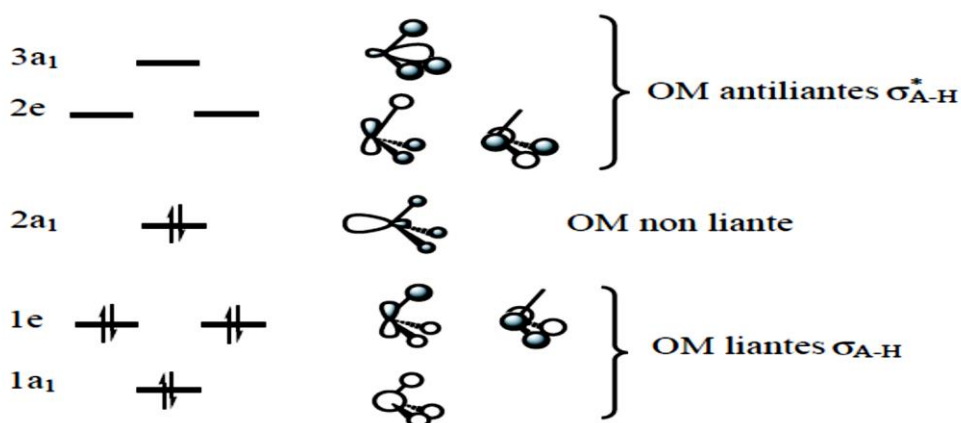


Figure 46: Orbitales moléculaires des molécules AH_3 pyramidales (exemple d'occupation électronique pour des molécules à huit électrons de valence telles que NH_3 et PH_3).

Pour ces deux raisons (écart d'énergie important et recouvrement faible), les interactions mettant en jeu les orbitales liantes sont faibles par rapport à celle impliquant l'orbitale non liante. Il en est de même pour les orbitales antiliantes σ_{A-H}^* qui sont hautes en énergie, car elles sont associées à des liaisons de type σ , et en partie développées du côté opposé au métal. Leurs interactions avec les orbitales du centre métallique sont donc le plus souvent négligeables pour la description de la liaison métal-ligand.

I.2.6.2 Plusieurs orbitales : interactions σ et π

Pour d'autres ligands la situation est plus complexe car il est nécessaire de prendre en compte plusieurs orbitales pour obtenir une description satisfaisante de la liaison avec le métal. Considérons comme premier exemple les molécules AH_2 coudées.

I.2.6.2.1 Ligands de type AH_2

La structure orbitale des molécules AH_2 (ou plus généralement AR_2) coudées (**Figure 47**) fait apparaître deux orbitales liantes, caractérisant les liaisons σ_{A-H} , les deux orbitales antiliantes correspondantes σ_{A-H}^* et, à un niveau d'énergie intermédiaire, deux orbitales moléculaires non liantes : l'orbitale $2a_1$, orbitale hybride pointant en direction opposée des atomes d'hydrogène et l'orbitale $1b_1$, orbitale p pure, perpendiculaire au plan moléculaire. Selon la nature de l'atome A, ces deux orbitales peuvent contenir un (BH_2 , AlH_2), deux (CH_2 , SiH_2), trois (NH_2 , PH_2) ou quatre électrons (OH_2 , SH_2).

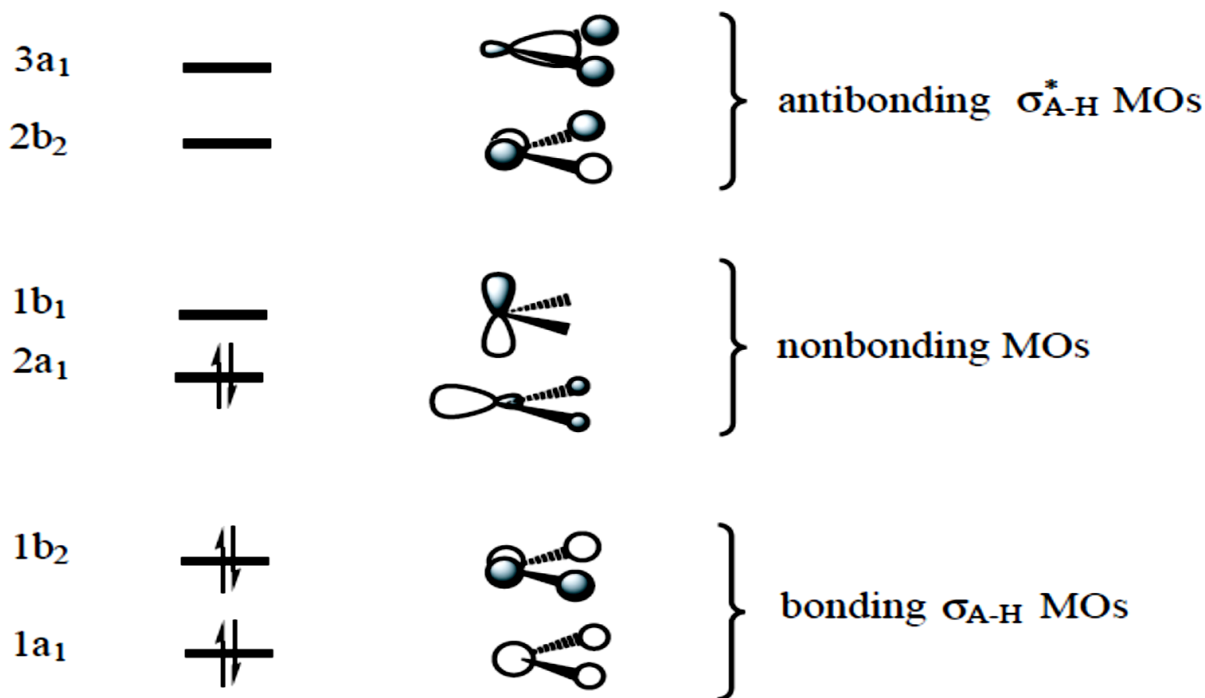


Figure 47: Orbitales moléculaires des molécules AH₂ coudées (exemple d’occupation électronique pour des molécules à six électrons de valence telles que CH₂ et SiH₂ dans leur état singulet le plus bas).

Comme dans l’exemple précédent, les orbitales liantes et antiliantes peuvent, en première approximation, être négligées dans la description des interactions métal ligand. Par contre, il est nécessaire de prendre en compte les deux orbitales non liantes qui sont d’énergies voisines et qui toutes deux peuvent développer des interactions avec les orbitales du centre métallique. L’orbitale $2a_1$ joue le même rôle que l’orbitale $2a_1$ des molécules AH₃ et son interaction avec une orbitale du métal (par exemple z^2) conduit à la formation d’une OM caractérisant une liaison σ (**Figure 48(a)**).



Figure 48 : La représentation graphique de l’interaction métal-ligand (l’interaction σ et π).

L'orbitale $1b_1(p_x)$ a quant à elle la symétrie adéquate pour interagir avec l'orbitale xz : en effet, les recouvrements au-dessus et au-dessous du plan yz sont de même signe si bien que le recouvrement total (somme des deux recouvrements partiels) est différent de zéro (**Figure 48(b)**). On qualifie cette nouvelle interaction métal-ligand d'interaction de type π car les orbitales mises en jeu possèdent un plan nodal commun (yz). Elle conduit à la formation de deux OM, une liante, π_{M-L} , représentée schématiquement en **Figure 48 (b)** et une antiliante, π_{M-L}^* . L'importance de cette interaction pour la description de la liaison métal-ligand est particulièrement manifeste lorsque deux électrons sont mis en jeu : l'orbitale moléculaire liante (**Figure 48 (b)**) est alors doublement occupée et l'orbitale antiliante vacante. En conséquence, une interaction liante de type π s'ajoute à l'interaction σ (**Figure 48 (a)**), ce qui confère à la liaison métal-ligand un caractère de liaison double. Notons enfin qu'une différence importante entre les interactions σ (**Figure 48(a)**) et π (**Figure 48 (b)**) concerne l'évolution du recouvrement lorsqu'on effectue une rotation autour de la liaison M-L : le recouvrement associé à l'interaction σ ne change pas (symétrie cylindrique par rapport à la liaison) alors qu'une rotation de 90° annule le recouvrement π .

I.2.6.2.2 Ligands de type AH

Pour des raisons similaires à celles exposées dans le paragraphe précédent, trois orbitales moléculaires sont à considérer en priorité pour un ligand de type A-H (ou A-R) **Figure 49** : l'orbitale non liante 2σ , analogue de l'orbitale $2a_1$ des ligands AH_3 et AH_2 , qui permet de former une liaison σ métal-ligand et les deux orbitales π dégénérées (p_x et p_y) susceptibles de développer des interactions π avec le centre métallique. Selon la nature de A, ces trois orbitales peuvent contenir deux (BH, AlH), trois (CH, SiH), quatre (NH, SH), cinq (OH, SH) ou six électrons (FH, ClH).

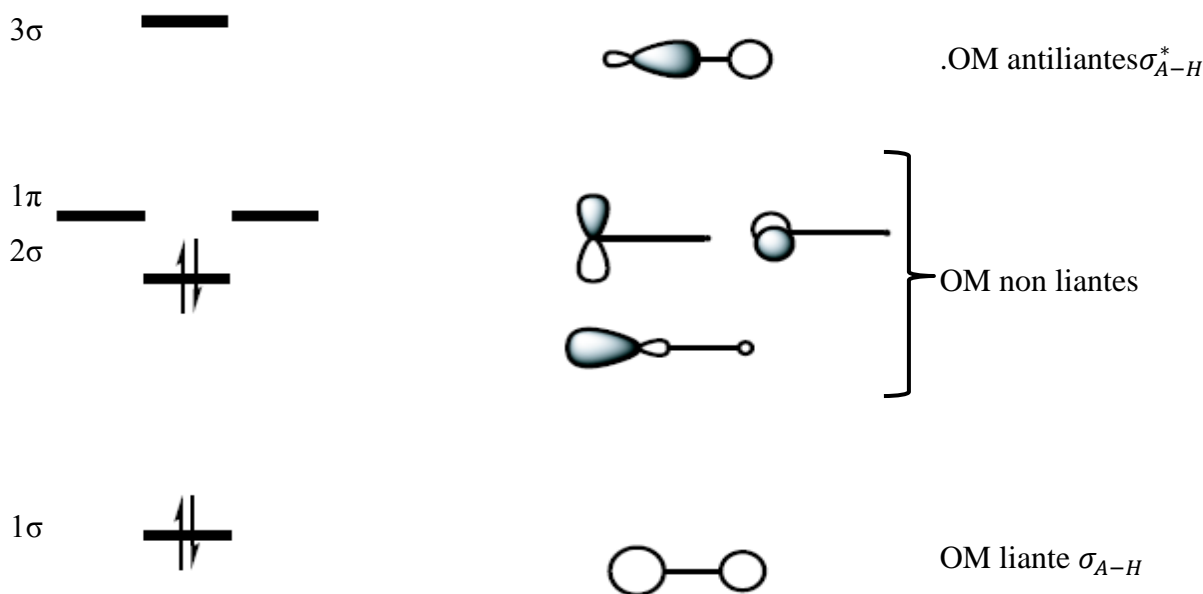


Figure 49 : Orbitales moléculaires des molécules AH (exemple d’occupation électronique pour des molécules à quatre électrons de valence telles que BH et AlH dans leur état singulet le plus bas).

I.2.6.2.3 Ligands monoatomiques A

À l’exception du ligand H, pour lequel il n’y a que l’orbitale de valence 1_{sH} à considérer (interaction σ), il faut retenir sur un ligand monoatomique les orbitales de valence s et p. L’orbitale s est le plus souvent beaucoup plus basse que les orbitales d du métal, surtout si A est un élément assez électronégatif. On peut dans ce cas négliger l’interaction de l’orbitale s (qui, si elle est doublement occupée, caractérise alors une paire libre localisée sur A) et ne retenir sur le ligand que les trois orbitales p, plus hautes en énergie et donc plus proches des orbitales d. Celle qui « pointe » vers le centre métallique (p_z , **Figure 50 (a)**) est utilisée pour l’interaction σ et les deux orbitales dont l’axe de révolution est perpendiculaire à la liaison (p_x et p_y) peuvent développer des interactions π (**Figure 50 (b)**).

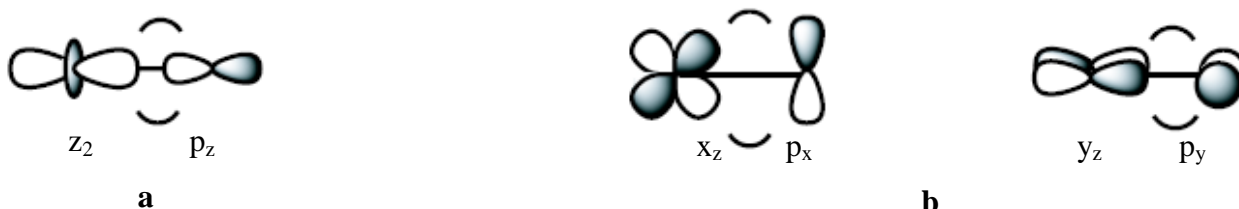


Figure 50 : l’interaction dans les ligands monoatomiques A .

Les exemples précédents montrent qu’il faut toujours retenir sur le ligand l’orbitale atomique ou moléculaire qui permet de former la liaison σ avec le métal. Cette orbitale peut être une

orbitale non liante de type s (H), une orbitale hybride $s - p$ (molécules AH_3 , AH_2 et AH) ou une orbitale p (atomes A) qui pointe en direction du centre métallique. Lorsque l'atome lié au métal porte des orbitales p non liantes perpendiculaires à la liaison métal-ligand (ligands AH_2 , AH , A), il est également nécessaire de les prendre en compte car elles conduisent à des interactions de type π avec les orbitales du métal.

Le fait de négliger les autres OM du ligand constitue une approximation qui est le plus souvent acceptable pour obtenir une description correcte de la liaison avec le centre métallique. Elle est d'autant plus valable que les orbitales liantes négligées sont très basses en énergie et les orbitales antiliantes très hautes. Ces conditions sont en général remplies lorsque ces orbitales sont associées à des liaisons σ du ligand. Par contre, lorsque ce dernier possède lui-même une ou plusieurs liaisons π , ses orbitales moléculaires π (liantes) et π^* (antiliantes) doivent le plus souvent être prises en compte.

I.2.6.2.4 Ligands avec un système π : exemple de CO

Lorsque le ligand possède une liaison π impliquant l'atome lié au métal (coordination η^1) cela se traduit par la présence sur ce ligand d'une orbitale π liante et d'une orbitale π^* antiliante. En général, l'orbitale π est plus haute en énergie que les OM caractérisant les liaisons σ et l'orbitale π^* plus basse que les OM σ^* . Bien qu'aucune de ces orbitales π ou π^* ne soit non liante (comme c'était le cas pour les orbitales p des ligands AH_2 , AH et A), leur niveau d'énergie n'est pas suffisamment bas (π) ou suffisamment haut (π^*) pour qu'on puisse a priori négliger leur rôle dans l'interaction métal-ligand.

Un exemple illustrant ce point est celui du monoxyde de carbone CO (encore appelé ligand carbonyle) dont les éléments les plus importants de la structure électronique sont donnés dans la Figure 51. La plus haute orbitale occupée est une orbitale non liante σ , principalement développée sur l'atome de carbone et polarisée en direction opposée à l'atome d'oxygène. Cette orbitale, qui caractérise la paire libre portée par l'atome de carbone, est celle qui permet la formation d'une liaison σ_{M-CO} (ligand L). Plus bas en énergie se trouvent les deux orbitales liantes π_{CO} associées aux liaisons π de $C\equiv O$. Elles sont principalement développées sur l'oxygène, plus électronégatif que le carbone. Enfin, les plus basses orbitales vacantes sont les orbitales antiliantes π_{CO}^* , avec un coefficient plus important sur le carbone. Ces quatre orbitales peuvent développer des interactions de type π avec les orbitales de symétrie adéquate sur le métal, comme pouvaient le faire les orbitales p non liantes des molécules AH_2 et AH étudiées ci-dessus.

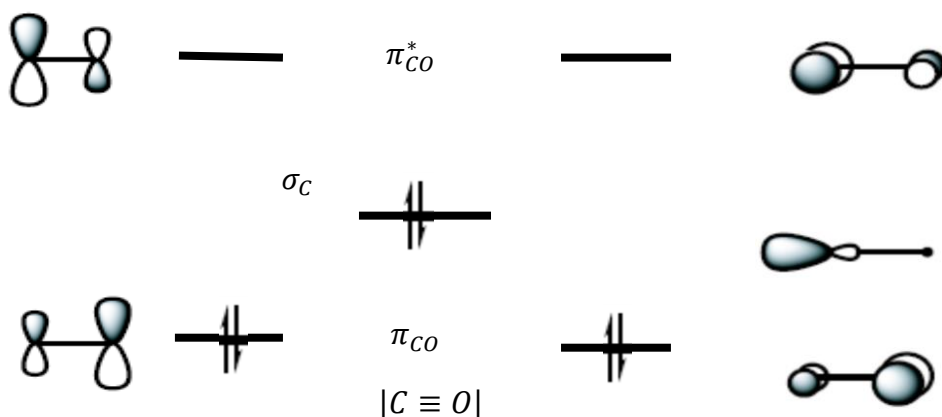


Figure 51: Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basses vacantes).

C'est donc un ensemble de cinq orbitales (une σ , deux π et deux π^*) que nous serons amenés à prendre en considération pour étudier la liaison métal-carbonyle.

I.2.6.2.5 Cas des complexes π

Dans les exemples précédents, le ligand était lié au centre métallique par un seul de ses atomes. La situation est différente lorsque plusieurs atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique (coordination η^x). C'est notamment le cas pour les complexes π dans lesquels le système π du ligand pointe en direction du métal. L'ensemble des orbitales π du ligand (occupées et vacantes) doit alors être considéré pour décrire les liaisons métal-ligand.

I.2.7 Première approche orbitale des complexes ML_n

La forme et l'énergie des orbitales moléculaires d'un complexe dépendent du nombre de ligands et de leur disposition géométrique autour du métal. Il est toutefois possible d'obtenir un certain nombre d'informations importantes sur ces OM sans pour cela définir de façon précise le complexe étudié. L'objet de ce paragraphe est précisément de dégager les caractéristiques générales de la structure orbitale qui ne dépendent pas (ou peu) de la nature du complexe considéré.

I.2.7.1.1 Diagramme d'interaction simplifié

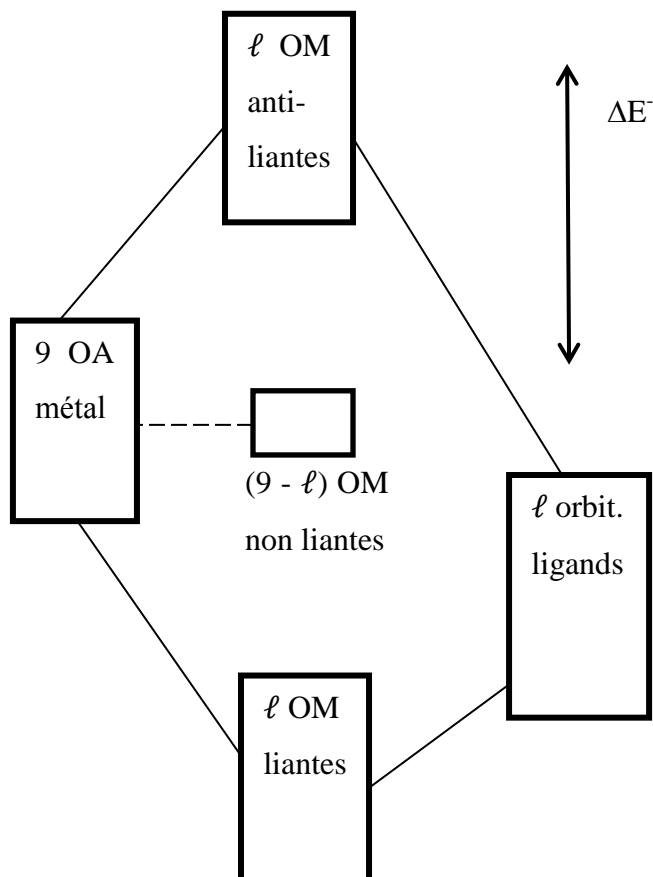


Figure 52: Diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales atomiques d'un centre métallique et les orbitales des ℓ ligands qui l'entourent (interactions σ seulement).

Considérons, pour simplifier, un complexe dans lequel le métal est entouré de ℓ ligands identiques qui ne portent chacun qu'une orbitale susceptible de participer à l'interaction métal-ligand (interaction σ). Un diagramme d'interaction simplifié entre les ℓ orbitales des ligands et les neuf orbitales atomiques du métal (cinq orbitales d , une orbitale s et trois orbitales p non différenciées) est donné dans la **Figure 52**. Dans ce diagramme, les orbitales du métal sont placées plus haut en énergie que les orbitales des ligands en raison de la plus forte électronégativité de ces derniers. Les ℓ orbitales de ligands interagissent avec ℓ orbitales du métal pour former ℓ OM liantes et les ℓ OM antiliantes associées. Il reste donc $(9 - \ell)$ orbitales non liantes sur le métal.

Compte tenu de l'énergie relative des orbitales de départ, on peut préciser les points suivants :

- i) Les OM liantes, qui caractérisent les liaisons σ_{M-Lig} , sont principalement développées sur les orbitales des ligands. Un exemple est donné pour une liaison M-H impliquant l'orbitale z^2 sur le métal (**Figure 53 (a)**).
- ii) Les OM antiliantes correspondantes sont principalement développées sur les orbitales du métal (**Figure 53 (b)**).
- iii) Les OM non liantes sont des orbitales localisées sur le centre métallique. Une analyse plus détaillée de la structure orbitale des complexes montrera qu'il s'agit le plus souvent, mais pas toujours, d'orbitales d pures ou d'orbitales dans lesquelles la composante principale est de type d .



Figure 53 : les orbitales des complexes ML_ℓ (σ_{M-H} et σ_{M-H}^*).

I.2.7.2 Complexes à champ fort, complexes à champ faible

L'éclatement des niveaux d'énergie (ΔE^- , **Figure 52**) entre les OM non liantes et antiliantes (σ_{M-Lig}^*) est directement lié à la force de l'interaction qui se développe entre les orbitales des ligands et celles du métal. En effet, plus l'interaction est forte, plus le niveau des OM antiliantes est élevé et l'écart d'énergie ΔE^- important. Pour une interaction métal-ligand forte, ΔE^- est grand et l'on parle de complexes à champ fort, et, dans le cas contraire (ΔE^- petit), de complexes à champ faible.

I.2.7.3 Configuration électronique et règle des dix-huit électrons

En ce qui concerne l'occupation électronique des orbitales moléculaires, la stabilité d'un complexe ML_ℓ est en général maximale lorsque les OM liantes, au nombre de ℓ , et non liantes, au nombre de $(9 - \ell)$, sont doublement occupées, les ℓ OM antiliantes restant vacantes (**Figure 52**). Les OM liantes caractérisent alors les liaisons M-Lig et les OM non liantes des paires libres sur le métal. Dans cette hypothèse, on obtient un nombre total d'électrons égal à :

$$N_t = (2 \times \ell) + 2 \times (9 - \ell) = 18 \quad (\text{I.20})$$

On retrouve ainsi la règle des dix-huit électrons énoncée précédemment par référence à la structure électronique de valence du gaz rare le plus proche.

Les électrons occupant les OM non liantes ne sont pas utilisés pour former les liaisons métal-ligand. Ils correspondent donc aux n électrons qui « restent » sur le métal dans le décompte classique. La notation d^n pour la configuration électronique du complexe suppose toutefois que les orbitales non liantes occupées sur le métal sont des orbitales de type d . 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. Étant donné que les OM liantes qui caractérisent les liaisons sont doublement occupées, ce décompte montre qu'une des orbitales non liantes de la **Figure 52** est vacante et une étude plus détaillée de la structure électronique est nécessaire pour comprendre ce résultat. 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. Ainsi, le catalyseur de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ est utilisé industriellement pour l'hydrogénation catalytique des oléfines.

Il existe aussi des complexes à plus de dix-huit électrons, comme $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ qui possède vingt électrons. Des OM antiliantes doivent alors être occupées, ce qui ne peut se produire que si elles sont suffisamment basses en énergie, comme c'est le cas dans les complexes à champ faible. Les complexes organométalliques quant à eux, caractérisés par la présence d'une ou de plusieurs liaisons métal-carbone, sont des complexes à champ fort. Il est donc rare qu'ils possèdent plus de dix-huit électrons.

I.2.7.4 Analogie avec la règle de l'octet

On peut de la même façon construire un diagramme d'interaction simplifié pour les molécules de type AH_n (ou AR_n) dans lesquelles A est un élément de la deuxième ou de la troisième ligne de la classification périodique (C, Si, N, P, O, S, etc.). Les orbitales de valence de l'atome central sont alors au nombre de quatre, une OA s et trois OA p . Les interactions σ avec les orbitales des atomes liés à A conduisent à la formation de n OM liantes, n OM

antiliantes et $(4 - n)$ OM non liantes. Si les OM liantes et non liantes sont doublement occupées, le nombre d'électrons N_t est égal à :

$$N_t = (2 \times n) + 2 \times (4 - n) = 8 \quad (\text{I.21})$$

On retrouve bien ainsi la règle de l'octet. À titre d'exemple, on peut donner :

CH_4 : $n = 4$ 4 OM liantes, 4 OM antiliantes, 0 OM non liante

NH_3 : $n = 3$ 3 OM liantes, 3 OM antiliantes, 1 OM non liante

OH_2 : $n = 2$ 2 OM liantes, 2 OM antiliantes, 2 OM non liantes

FH : $n = 1$ 1 OM liante, 1 OM antiliante, 3 OM non liantes

On peut vérifier que les nombres d'OM liantes, non liantes et antiliantes prévues par ce modèle simplifié sont bien en accord avec les structures orbitales détaillées des molécules NH_3 , OH_2 et HF

Références :

- [1] Hollas, J. M.(traduit de l'anglais par D. Simon), Spectroscopie, 2e édition (2003) maison2003
- [2] uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch01/co/apprendre_ch1_07.html.
- [3] (Guédira)., umV.a-fsr/Master de chimie/Module :Radiochimie analytique et méthodes séparatives/Elément 3 : Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition / F
- [4] ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_gen/spectro/techniques_spectroscopiques.htm., sciences-en
- [5] GUEDIRA., Université Mohammed V-Agdal / FSR/Master de sciences analytiques/ M9/ cours de Spectroscopie.Ultraviolette/ F.
- [6] FREYS, Jonathan. Transfert de charges et d'énergie dans différents systèmes moléculaires excités comportant un métal de transition d6. Thèse de doctorat : Univ.Genève, 2010, no. Sc. 4272.
- [7] Didier ASTRUC, CHIMIE ORGANOMETALLIQUE, Grenoble, EDP Sciences, "Grenoble sciences", 2000, 548p.
- [8] Y. Jean et F. Volatron, Structure électronique des molécules, Paris, Dunod, " Sciences Sup", 2003, 208 p.
- [9] Y. Jean et F. Volatron, tome 2,chapitre 14, Dunod, Paris (2003).
- [10] Y. Jean et F. Volatron dans « Structure électronique des molécules », tome 1, chapitre 2, Dunod,Paris (2003).
- [11] 10J.B. Mann, T.L. Meek, E.T. Knight, J.F. Capitani, L.C. Allen J. Am. Chem. Soc. 122, 5132(2000).

CHAPITRE II

Méthodes de calcul

II. Chapitre II. Méthodes de calcul

II.1 Introduction

La modélisation moléculaire est une nouvelle évolution depuis le début des années 1980. Elle donne un outil supplémentaire pour comprendre le comportement des matériaux, et elle permet de prédire la structure de certaines molécules ainsi que leurs interactions les unes avec les autres. Celles-ci reposent essentiellement sur la chimie assistée par ordinateur qui regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Récemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui s'est imposée, durant les dernières années, dans la communauté scientifique, et a notamment eu beaucoup de succès pour l'évaluation de nombreuses propriétés de l'état fondamental pour de grands systèmes, et en particulier pour les complexes contenant des métaux de transition. L'approche dépendante du temps de la DFT (TDDFT) a été ensuite présentée dans ce chapitre elle a été choisie ici grâce à son très bon traitement des excitations de valence.

Le but de ce chapitre est d'exposer les éléments fondamentaux des méthodes de chimie quantique utilisées dans le cadre de ce travail.

II.2 L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est la base pour presque toutes les méthodes de chimie computationnelle, elle a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926 [1], qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. La forme de l'équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

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

Ou :

E : est l'énergie totale du système.

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : Son hamiltonien.

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, il est nécessaire de recourir à des approximations portant soit sur l'Hamiltonien soit sur la forme de la fonction d'onde elle-même [2].

L'Hamiltonien exact d'un système comportant N noyaux et ne électrons, où les noyaux sont désignés par A et B et les électrons par k et l, s'écrit :

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

Avec

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

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

C'est la première approximation dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle est basée sur la grande différence d'inertie entre les électrons et les noyaux [3].

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux du fait de leur faible masse relative et donc que la structure électronique est capable de s'adapter instantanément aux déplacements des noyaux.

Ce qui permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire Ψ_N qui dépend uniquement des coordonnées nucléaires et d'une fonction d'onde électronique Ψ_e qui dépend uniquement des coordonnées électroniques, soit :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \psi_N(\mathbf{R}) \quad (\text{II.3})$$

Où $\psi_N(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés. Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par \mathbf{r} et \mathbf{R} .

Alors l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-oppenheimer devient :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.4})$$

Où \hat{H}_N est l'opérateur nucléaire et \hat{H}_e l'opérateur électronique.

Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.5})$$

Dans ce cas, le problème se réduit à un problème purement électronique. Mais pour un système polyélectronique l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. Des approximations supplémentaires sont donc nécessaires.

II.4 Approximation de Hartree-Fock

Cet approximation consiste au modèle d'électron indépendant dans lequel Hartree avait supposé que chaque électron mobilise tout seul dans le champ généré par les noyaux et les autres électrons (modèle des électrons libres), donc il remplace le système à N électrons par N systèmes à un seul électron [4]. Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde pour un système polyélectronique $\Psi(1, 2, 3, \dots, n_e)$ sous forme de produit de spin-orbitales monoélectroniques φ , soit

$$\Psi_e(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}, \dots, \mathbf{n}_e) = \varphi_1(\mathbf{1}) \cdot \varphi_2(\mathbf{2}) \cdot \varphi_3(\mathbf{3}) \dots \cdot \varphi_{n_e}(\mathbf{n}_e) \quad (\text{II.6})$$

Cette fonction d'onde dite de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [5], qui est proposé en 1930 par Fock et Slater qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons [6]. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde Ψ par un déterminant de Slater construit à partir n spinorbitales φ qui s'écrit alors comme ci-dessous :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\Psi_1(\vec{r}_1) \quad \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n)| \quad (\text{II.8})$$

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

II.5 La corrélation électronique

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La prise en compte des effets de corrélation peut se révéler essentielle pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. Lowdin [7], a défini l'énergie de corrélation E_{corr} d'un système comme étant la différence entre l'énergie Hartree-Fock (EHF) et l'énergie «exacte» non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{II.9})$$

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour les calculs des propriétés d'un système moléculaire contenant, en particulier, des ions métalliques et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Différentes approches permettant de prendre en compte de ces effets de corrélation électronique dites post-Hartree-Fock dont la méthode d'interaction de configuration (CI) [8], la méthode multi-configuration SCF (MC-SCF) [9], la perturbation Moller-Plesset (MP) [10] et la méthode Coupled-Cluster (CC) [11].

Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en terme de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.

II.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est devenue un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [12-16].

L'application des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité est rapidement devenue un «outil standard» pour résoudre divers problèmes de modélisation de matériaux la physique, la chimie, la science des matériaux et de multiples branches de l'ingénierie.

L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) totale en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Par d'autre terme, elle permet de déterminer les observables d'un système quantique à

l'état fondamental avec la densité électronique qui est fonction de seulement 3 variables d'espace, plutôt qu'avec une fonction d'onde qui dépend de $3N$ variables.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (\text{II.10})$$

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

$\rho(\mathbf{r})$ représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par \mathbf{r} . Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde ; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.6.1 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais Density Functionnal Theory énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$. Par suite, l'énergie électronique totale s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

La conception de la DFT remonte aux années vingt, suite aux travaux de Thomas [17] et Fermi [18] qui proposèrent de calculer l'énergie cinétique d'un système en fonction de la densité électronique, mais la mise au point de la DFT a été accomplie et approfondie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [19] et Kohn et Sham en 1965 [20] ont pu définir les bases modernes de la DFT.

II.6.2 Théorie de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes DFT modernes. Le premier théorème dépend de la prise de l'énergie totale du système polyélectronique est complètement

détermine par la connaissance de sa densité électronique en chaque point r du volume moléculaire.

$$\rho(\mathbf{r}_1) = n_e \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{II.12})$$

Le second théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exact de système.

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué à $\rho(\mathbf{r})$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.13})$$

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.14})$$

Le terme $\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.15})$$

$T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $T[\rho(\mathbf{r})]$, ce qui ne permet pas de développer tout le potentiel de la DFT.

II.6.3 Approche de 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 [21].

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

$$E_{HK}[\mathbf{n}] = F[\mathbf{n}] + \int V(\mathbf{r})\mathbf{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

Par l'expression suivante :

$$E_s[\mathbf{n}] = T_n[\mathbf{n}] + V_s \quad (\text{II.17})$$

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

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (\text{II.18})$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

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

$$\vec{n}(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.20})$$

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

$$V_s = V + \int \frac{n_s(\vec{r})n_s(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

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.6.4 Principales fonctionnelles utilisées en DFT

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe plusieurs familles de fonctionnelles d'échange-corrélation. Nous citerons dans ce manuscrit les plus usuelles.

II.6.5 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale dite LDA (de l'anglais Local Density Approximation), est la plus simple et consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.22})$$

Cette approximation se base sur le modèle du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$ où le terme $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule. Dans ce terme il est possible de séparer la contribution d'échange ε_x de la contribution de corrélation ε_c .

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{II.23})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" est connu exactement :

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.24})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ ne peut être exprimée de manière exacte.

Pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$, aucune forme analytique exacte n'est connue. Il existe plusieurs propositions, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [22-23] et Perdew et Wang [24], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo [25] quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [26]. Cette approximation a été étendue aux systèmes sans contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (de l'anglais *Local Spin Density Approximation*) [27]. La fonctionnelle d'échange-corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin α et β . Elle s'écrit sous la forme

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.25})$$

Bien que cette approximation apporte une grande amélioration par rapport aux résultats "Hartree-Fock". Cependant la LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons.

II.6.6 L'approximation du gradient généralisé

Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'approximation du gradient généralisé GGA (de l'anglais *Generalised Gradient Approximation*) est une manière pour modéliser le caractère non homogène et non local du système réel [28].

L'énergie E_{xc} prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.26})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA.

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [29] et de Perdew et Wang (PW91) [24] ; et pour la corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [12]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration au niveau des énergies de liaisons et des géométries des systèmes étudiés par rapport à la LDA.

II.6.7 Les fonctionnels hybrides

Il faut encore citer une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation dites « hybrides ». Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelles « half and half ».

Becke a proposé une fonctionnelle sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Ces fonctionnelles sont notées (B3LYP, B3P86, B3PW91). La fonctionnel B3LYP [30] est actuellement l'une des plus utilisées. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouvelles fonctionnelles hybrides, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE0) [31], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

II.6.8 Les succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Malgré de Le succès et la popularité de la DFT a toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Pour cela, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités.

II.7 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La TDDFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Basée sur des théorèmes similaires aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, mais avec la différence qu'ils sont basés sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps plutôt que celle indépendante du temps. Le théorème de Runge-Gross établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps ($v[\rho(\mathbf{r}, t)]$) ; d'es lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendantes de la densité.

$$\rho(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow v[\rho(\mathbf{r}, t)] + \mathcal{C}(t) \leftrightarrow [\rho(\mathbf{r}, t)]e^{-i\alpha(t)} \quad (\text{II.27})$$

Récemment van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $V_s(\mathbf{r}, t)$ dont la densité électronique $\rho_s(\mathbf{r}, t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(\mathbf{r}, t)$.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_s(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\phi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (\text{II.28})$$

Si le potentiel extérieur existe, on peut déduire les équations de Kohn et Sham, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps :

$$E[\rho(\mathbf{r}, t)] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{eff}[\rho(\mathbf{r}, t)]\rho(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} \quad (\text{II.29})$$

$$v_{eff}[\rho(\mathbf{r}, t)] = V_{ne}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{r-r'} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (\text{II.30})$$

Il suffit ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$[T_s + v_{eff}]\psi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.31})$$

Le calcul des états excités avec la TDDFT est plus rapide que les méthodes ab initio. La théorie de la réponse linéaire est appliquée à la densité de charge d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique est obtenue à partir

de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse, développés dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT. Des fonctions d'ondes ont déterminées à posteriori pour les états excités, sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant Kohn-Sham. Cette méthode n'est vraie que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange corrélation à longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées. Cette méthode, adaptée aux systèmes de grande taille du fait de son coût modique, n'est donc pas encore fiable dans tous les cas, et doit être utilisée avec précaution.

II.8 Bases et fonctions de base

Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater [32] (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO) [33].

Les fonctions de base de Slater sont des fonctions basées sur des exponentielles, qui sont connues pour être des solutions exactes de l'atome d'hydrogène. Les STO offrent de ce fait une bonne description de la physique du système près et loin du noyau. Cependant, le calcul numérique des intégrales de répulsion en utilisant de telles fonctions est plus coûteux en temps de calcul. C'est pourquoi on leur préfère généralement les fonctions Gaussiennes, qui permettent un calcul beaucoup plus rapide des intégrales. Les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys et s'écrivent sous forme :

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-a r^2} \quad (\text{II.32})$$

Avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des orbitales de type d et s). L'indice est appelé exposant.

En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG (n-6) encore appelée base minimale, où chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussien.

La base est dite étendue ou à valence découplée (split-valence), si chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions.

Dans la base N-nmG : N fonctions gaussiennes décrivent les orbitales de coeur, deux fonctions décrivent les orbitales de valences, l'une est de n fonctions gaussiennes fixées ou internes pour décrire la région proche du noyau, l'autre de m fonctions gaussiennes libres ou externes pour les régions plus éloignées.

La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de coeur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

Les fonctions de polarisation doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et donc, permettre la description de la déformation des orbitales de valence lors de la formation de la molécule. Tel que elles sont des orbitales p pour l'atome d'hydrogène, des orbitales d pour les atomes du lithium au néon, et des orbitales f pour les métaux de transition. Alors, l'écriture d'une base de fonctions Gaussiennes de polarisation sera marquée par l'ajout d'un astérisque sur cette base (par exemple 6-31G* ou 6-31G (d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation du type 6-31G** ou 6-31G (d,p) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, l'hydrogène y compris.

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base d'orbitales atomiques chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus) : ce sont les fonctions diffuses.

Pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est très faiblement lié au noyau par la force de Coulomb), il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c'est-à-dire des orbitales très diffuses. En général, elles augmentent la taille du nuage électronique, la présence d'orbitales diffuses est indispensable dès lors que le calcul est relatif à des espèces ayant des doublets libres et/ou chargées négativement et l'ajout de fonctions diffuses est représenté par le symbole +. Par exemple, la base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajoutées des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G signifie que des diffuses sont comprises pour tous les atomes.

II.9 Les effets relativistes

Les effets relativistes deviennent non négligeables à partir du potassium ($Z=19$). Dirac a proposé en 1929, une nouvelle théorie, qui prend en compte les effets relativistes pour les électrons dont la vitesse v est proche de celle c de la lumière [34,35].

La prise en compte des effets relativistes requiert la résolution de l'équation de Dirac en lieu et place de l'équation de Schrödinger dans laquelle l'hamiltonien électronique relativiste est décrit comme :

$$\hat{H}_{el}^{rel} = \sum_i^n \hat{h}_D(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{i'>i}^n \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} \quad (\text{II.33})$$

Où h_D est l'hamiltonien monoélectronique de Dirac

$$\hat{h}_D(i) = c\hat{\alpha} \cdot \hat{P} + \hat{\beta}mc^2 + q\hat{V} \quad (\text{II.34})$$

Où c est la vitesse de la lumière, et sont des matrices 2×2 qui peuvent s'écrire en termes de matrices de Pauli, et sont respectivement la masse et la charge de l'électron, l'opérateur correspond à la quantité de mouvement mécanique et introduit le potentiel électrostatique nucléaire. La nouveauté par rapport à l'équation de Schrödinger est l'apparition de la variable de spin (à travers les matrices de Pauli) dans l'hamiltonien. Notons que quelques approximations supplémentaires permettent de faire apparaître deux grandes familles de corrections relativistes : les corrections scalaires d'une part et le couplage spin-orbite d'autre part. Ces différentes contributions vont avoir des conséquences importantes sur la structure électronique des éléments lourds :

- Les couches internes se trouvent contractées et stabilisées en énergie ; cet effet, qualifié de direct, est observé pour toutes les orbitales et, dans une moindre mesure, pour les orbitales.
- Les couches externes se trouvent étendues et déstabilisées en énergie ; cet effet, qualifié d'indirect puisqu'il est la conséquence du meilleur écrantage engendré par la contraction des orbitales internes, concerne les orbitales.
- Une interaction entre le moment magnétique de spin et le moment magnétique orbital apparaît ; cet effet est connu sous le nom de couplage spin-orbite et résulte en une levée de dégénérescence entre des niveaux de même. Le couplage spin-orbite peut atteindre plusieurs électronvolts pour les électrons de valence des éléments les plus lourds.

Les effets relativistes sont à l'origine de nombreuses « anomalies » chimiques, parmi lesquelles se trouvent, notamment, la coloration jaune de l'or, l'état liquide du mercure à température et pression ambiantes, des différences de réactivité chimique entre des éléments d'une même colonne (or / argent ; indium / thallium ; étain / plomb)...

II.10 Le modèle de solvation « polarizable continuum model » (PCM)

Nous avons vu comment obtenir certaines informations (énergie électronique, densité électronique et énergie d'excitation verticale) pour une molécule isolée de toutes interactions extérieures. Nous allons maintenant voir comment obtenir ces informations pour une molécule en solution.

Pour prendre en compte les effets de solvant dans nos calculs, nous avons utilisés des modèles de continuum et plus particulièrement les modèles PCM (Polarizable Continuum Model). Elle crée la cavité du soluté via un ensemble de sphères qui se chevauchent. Il a été conçu par Tomas et ses collègues Pascual-Ahuir. Ces modèles sont particulièrement adaptés pour simuler les solvants polaires [36].

Le modèle de solvation PCM est disponible pour calculer les énergies et les gradients aux niveaux de Hartree-Fock et de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans plusieurs packages de calcul chimique quantique tels que Gaussian, GAMESS,...

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] a) E. Schrödinger, E. Ann. Phys, 1926, 79, 361-376.
b) E. Schrödinger, Annalen der Physik, 1926, 81, 109.
- [2] I. Mayer, in Advances in Quantum Chemistry, ed. P.-O. Löwdin, Academic Press, 1980, vol. 12, pp. 189-262.
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der physik, 1927, 389, 457-484.
- [4] a) D. R. Hartree: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
b) D. Hartree: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press, 1928, pp. 426-437.
- [5] J. Rivail, Inter Edition/CNRS, 1989, 316, 386.
- [6] a) V. Fock, Zeitschrift für Physik, 1930, 61, 126-148.
b) V. Fock, Zeitschrift für Physik, 1930, 62, 795-805.
c) J. C. Slater, Physical Review, 1930, 36, 57.
d) J. Slater, McGraw-Hill, New York. Adv Quantum Chem, 1972, 6, 1.J.
e) J. Slater, Messmer RP, Salahub DR (1976) J Chem Phys, 1972, 65, 779.
- [7] P. O. Löwdin, Advances in chemical physics, 1958, 207-322.
- [8] a) S. F. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 1950, 201, 125-137.
b) J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, International Journal of Quantum Chemistry, 1976, 10, 1-19.
- [9] a) O. Sinanoğlu and D. R. Beck, Theoretica chimica acta, 1974, 34, 183-187.
b) N. S. Ostlund and A. Szabo, Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory, Macmillan, 1982.
- [10] C. Møller and M. S. Plesset, Physical review, 1934, 46, 618.
- [11] a) F. Coester and H. Kümmel, Nuclear Physics, 1960, 17, 477-485.
b) J. Čížek, the Journal of Chemical Physics, 1966, 45, 4256-4266.
c) J. Cizek and J. Paldus, Physica Scripta, 1980, 21, 251.
d) G. D. Purvis and R. J. Bartlett, The Journal of Chemical Physics, 1978, 68, 2114-2124.
- [12] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev, 1964, 136, B864.

- [14] E. Ruiz, in Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II, Springer, 2004, pp. 71-102.
- [15] Y. Luo, J. Baldamus, O. Tardif and Z. Hou, *Organometallics*, 2005, 24, 4362-4366.
- [16] D. Sharma and T. Singh, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 293, 111528.
- [17] L. Thomas: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 713-716.
- [18] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, 6, 32.
- [19] P. Hohenberg, *Physical Review*, 1964, 136, B864.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review A*, 1965, 140, 1133.
- [21] Kohn. W. and Sham. L.J., *Phys. Rev.*, 140, (1965), 1133.
- [22] J. P. Perdew, A. Zinger, *Physical Review B*, 1981, 23, 5048.
- [23] J. P. Perdew, *Physical Review B*, 1986, 33, 8822.
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, 45, 13244.
- [25] R. Blankenbecler, D. Scalapino and R. Sugar, *Physical Review D*, 1981, 24, 2278.
- [26] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical Review Letters*, 1980, 45, 566.
- [27] D. Singh, *Physical Review B*, 1991, 44, 7451.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 1996, 77, 3865.
- [29] A.D. Becke, *Physical Review A*, 1988, 38, 3098.
- [30] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B*, 1988, 37, 785.
- [31] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 5029.
- [32] W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *the Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 2657-2664.
- [33] S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1950, 200, 542-554.
- [34] P. Kordt, *Book Single-site Green Function of the Dirac Equation for Full-potential Electron Scattering*, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, vol: 34, 2012.
- [35] P. Schwerdtfeger, *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 2. Applications*, Elsevier Science, 2004.
- [36] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega and V. Barone, *the Journal of Chemical Physics*, 2002, 117, 43-54.

Chapitre III

Résultats Et Discussion

III. Chapitre III. Résultats et discussions

III.1 Etude de une série de complexes d'iridium de type 2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phénol

III.1.1 Détails de calcul

Les géométries de l'état fondamental S_0 de la deuxième série des complexes étudiés **Ir1**, **Ir2**, **Ir3** et **Ir4**, ont été optimisées dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) avec la DFT en utilisant les deux fonctionnelles hybrides B3PW91 [1- 3]. et PBE0 [4, 5], Les ensembles de base LANL2DZ [4, 5] ont été utilisés pour tous les atomes, augmentés avec des fonctions de polarisation (d) sur C(0,587), N(0,736), O(0,961) et (f) sur Ir(0,938) et incluant le pseudo-potentiel HayWadt "relativiste" pour décrire les électrons internes de l'iridium, Cette combinaison a été choisi suivant les bons résultats obtenus dans des travaux antérieurs pour des complexes similaires [6-10]. Nous avons ajouté les effets du solvant selon le modèle de continuum polarisable (PCM) implémenté dans gaussian [11, 12].

III.1.2 Etude géométrique de l'état fondamental

Dans l'étude géométrique de ces quatre complexes, c'est la première sphère de coordination du complexe qui nous intéresse, particulièrement les liaisons Métal-N, Métal-P et Métal-C. Les **Tableau 4** et **Tableau 5** contient les principaux paramètres géométriques calculés et expérimentales des complexes étudiés. (**Figure 54**).

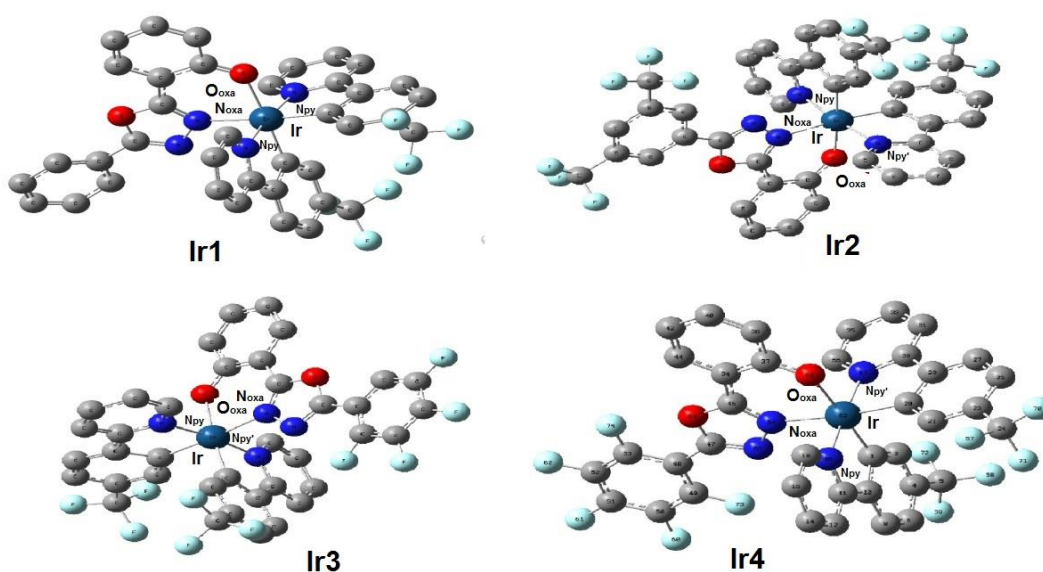


Figure 54 : Structures géométriques des quatre complexes étudiés Ir1, Ir2, Ir3 et Ir4. Les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour plus de clarté.

Tableau 4 : Paramètres géométriques optimisées et expérimentales (en Å) [13], angles de liaison (en °) et WBI des complexes **Ir1** et **Ir3** calculés avec PBE0 et B3PW91.

	Ir1					Ir3			
	PBE0	B3pw91	X-ray	WBI		PBE0	B3pw91	X-ray	WBI
Distances									
Ir(1)-C(39)	1.991	1.995	1.967(8)	1.11	C(1)-Ir(1)	1.980	1.985	1.990(12)	0.560
Ir(1)-C(51)	1.980	1.985	1.977(7)	0.51	C(13)-Ir(1)	1.990	1.994	2.006(11)	1.070
Ir(1)-N(5)	2.031	2.037	2.051(6)	0.48	Ir(1)-N(3)	2.032	2.038	2.042(10)	0.380
Ir(1)-N(8)	2.038	2.043	2.054(6)	0.29	Ir(1)-N(4)	2.038	2.044	2.055(10)	0.300
Ir(1)-N(6)	2.123	2.134	2.130(6)	0.55	Ir(1)-N(1)	2.125	2.136	2.097(9)	0.600
Ir(1)-O(3)	2.143	2.152	2.150(5)	0.54	Ir(1)-O(1)	2.145	2.154	2.145(8)	0.550
Angles									
C(39)-Ir(1)-C(51)	90.400	90.500	90.400		C(1)-Ir(1)-C(13)	90.600	90.800	90.400(5)	
C(39)-Ir(1)-N(5)	95.600	95.800	95.100		C(1)-Ir(1)-N(3)	80.800	80.700	80.500(5)	
C(51)-Ir(1)-N(5)	80.800	80.700	80.700		C(13)-Ir(1)-N(3)	95.500	95.700	91.600(5)	
C(39)-Ir(1)-N(8)	80.700	80.600	80.500		C(1)-Ir(1)-N(4)	97.000	97.200	95.900(5)	
C(51)-Ir(1)-N(8)	97.200	97.400	95.700		C(13)-Ir(1)-N(4)	80.700	80.600	81.000(5)	
N(5)-Ir(1)-N(8)	175.900	176.000	174.400		N(3)-Ir(1)-N(4)	175.700	175.800	171.800(4)	
C(39)-Ir(1)-N(6)	174.100	173.800	174.000		C(1)-Ir(1)-N(1)	94.300	94.500	92.200(4)	
C(51)-Ir(1)-N(6)	94.500	94.700	94.400		C(13)-Ir(1)-N(1)	174.300	173.800	176.500(5)	
N(5)-Ir(1)-N(6)	88.000	88.000	89.000		N(3)-Ir(1)-N(1)	87.900	87.900	91.100(4)	
N(8)-Ir(1)-N(6)	95.600	95.500	95.500		N(4)-Ir(1)-N(1)	95.900	95.800	96.400(4)	
C(39)-Ir(1)-O(3)	89.400	89.400	89.500		C(1)-Ir(1)-O(1)	175.000	174.900	174.300(4)	
C(51)-Ir(1)-O(3)	174.800	174.700	175.900		C(13)-Ir(1)-O(1)	89.6	89.4	91.8(4)	
N(5)-Ir(1)-O(3)	94.000	94.000	95.100		N(3)-Ir(1)-O(1)	94.200	94.200	94.200(4)	
N(8)-Ir(1)-O(3)	87.800	87.700	88.300		N(4)-Ir(1)-O(1)	87.900	87.800	89.600(4)	
N(6)-Ir(1)-O(3)	85.800	85.500	85.800		N(1)-Ir(1)-O(1)	85.600	85.300	85.800(4)	

Les données expérimentales des complexes **Ir2** et **Ir4** ne sont pas fournis. Les longueurs de liaison et les angles calculés à l'aide des deux fonctionnelles hybrides B3PW91 et PBE0 des complexes **Ir1** et **Ir3** sont en bon accord avec les données expérimentales. Par exemple les longueurs de liaison Ir(1)-C(39) de **Ir1** et **Ir3** sont respectivement de 1.991 Å (1.967 Å)_{exp}, 1.980 Å (1.990 Å)_{exp} calculé avec PBE0 et 1.995 (1.967 Å)_{exp}, 1.985 (1.990 Å)_{exp} calculé avec B3pw91.

Tableau 5 : Les longueurs de liaison sélectionnées optimisées et expérimentales[13] (en Å), angles de liaison (en°) et WBI des complexes (Ir2) et (Ir4) calculées avec PBE0 et B3pw91.

	Ir2			Ir4				
	PBE0	B3pw91	X-ray	WBI	PBE0	B3pw91	X-ray ray	WBI
Distances								
Ir(1)-C(39)	1.990	1.995		1.080	C(1)-Ir(1)	1.980	1.985	0.580
Ir(1)-C(51)	1.981	1.986		0.500	C(13)-Ir(1)	1.990	1.994	1.050
Ir(1)-N(5)	2.031	2.037		0.520	Ir(1)-N(3)	2.032	2.038	0.420
Ir(1)-N(8)	2.038	2.044		0.290	Ir(1)-N(4)	2.038	2.044	0.300
Ir(1)-N(6)	2.125	2.135		0.500	Ir(1)-N(1)	2.125	2.136	0.540
Ir(1)-O(3)	2.145	2.153		0.530	Ir(1)-O(1)	2.146	2.154	0.500
angles								
C(39)-Ir(1)-C(51)	90.600	90.700			C(1)-Ir(1)-C(13)	90.700	90.800	
C(39)-Ir(1)-N(5)	95.550	95.700			C(1)-Ir(1)-N(3)	80.800	80.700	
C(51)-Ir(1)-N(5)	80.800	80.700			C(13)-Ir(1)-N(3)	95.500	95.700	
C(39)-Ir(1)-N(8)	80.700	80.600			C(1)-Ir(1)-N(4)	97.000	97.200	
C(51)-Ir(1)-N(8)	97.000	97.210			C(13)-Ir(1)-N(4)	80.700	80.600	
N(5)-Ir(1)-N(8)	175.600	175.800			N(3)-Ir(1)-N(4)	175.700	175.800	
C(39)-Ir(1)-N(6)	174.300	173.900			C(1)-Ir(1)-N(1)	94.100	94.500	
C(51)-Ir(1)-N(6)	94.240	94.500			C(13)-Ir(1)-N(1)	174.300	173.900	
N(5)-Ir(1)-N(6)	88.000	88.000			N(3)-Ir(1)-N(1)	87.900	87.900	
N(8)-Ir(1)-N(6)	95.800	95.700			N(4)-Ir(1)-N(1)	95.900	95.800	
C(39)-Ir(1)-O(3)	89.700	89.600			C(1)-Ir(1)-O(1)	175.000	174.900	
C(51)-Ir(1)-O(3)	175.000	174.900			C(13)-Ir(1)-O(1)	89.600	89.500	
N(5)-Ir(1)-O(3)	94.200	94.200			N(3)-Ir(1)-O(1)	94.100	94.100	
N(8)-Ir(1)-O(3)	87.900	87.800			N(4)-Ir(1)-O(1)	87.900	87.800	
N(6)-Ir(1)-O(3)	85.600	85.300			N(1)-Ir(1)-O(1)	85.600	85.300	

La fluoration des ligands oxadiazoles n'a pas beaucoup affectée la géométrie de la première sphère de coordination. Les longueurs de liaison $N_{\text{oxadiazol}}$ sont plus longues que $Ir-N_{\text{py}}$ et $Ir-$

$N_{py'}$ avec un décalage d'environ $\sim 0,09 \text{ \AA}$, ce qui montre que la phenylpyridine et l'oxadiazole se coordonnent différemment avec l'iridium.

Les longueurs de liaison Ir-N entre l'iridium et l'azote de l'oxadiazole obtenues expérimentalement [Ir1 (Ir-N_{oxdz} = 2.130(6)Å) et Ir3 (Ir-N_{oxdz} = 2.097(9)Å)] ou par la PBE0 [(Ir-N_{oxdz} = 2.123 Å) et Ir3 (Ir-N_{oxdz} = 2.125Å)] ou par la B3pw91 [(Ir-N_{oxdz} = 2.123 Å) et Ir3 (Ir-N_{oxdz} = 2.125Å)] sont plus longues que celles entre l'iridium et l'azote du ppy₁ obtenues expérimentalement [Ir1 (Ir-N_{ppy1} = 2.051(6)Å) et Ir3 (Ir-N_{ppy1} = 2.042(10)Å)] ou par la PBE0 [(Ir-N_{ppy1} = 2.031Å) et Ir3 (Ir-N_{ppy1} = 2.032Å)] ou par la B3pw91 [(Ir-N_{ppy1} = 2.037Å) et Ir3 (Ir-N_{ppy1} = 2.038Å)] et ceux entre l'iridium et l'azote du ppy₂ obtenu expérimentalement [Ir1 (Ir-N_{ppy2} = 2.054(6)Å) et Ir3 (Ir-N_{ppy2} = 2.055(10)Å)] ou par la PBE0 [(Ir-N_{ppy2} = 2.038Å) et Ir3 (Ir-N_{ppy2} = 2.038Å)] ou par la B3pw91 [(Ir-N_{ppy2} = 2.043Å) et Ir3 (Ir-N_{ppy2} = 2.044Å)] .

Les deux fonctionnelles indiquent que la substitution du ligand auxiliaire sur le métal ne modifie pas de manière significative les longueurs de liaison de la première sphère de coordination Ir-C, Ir-N et Ir-O.

Les longueurs des liaisons Ir-O, Ir-N et Ir-C. obtenue par la fonctionnelle PBE0 sont plus courtes par rapport à celles obtenus par la fonctionnelle B3PW91 pour les quatre complexes. Cependant, les résultats calculés par la fonctionnelle B3PW91 sont les plus proches à l'expérience. Les longueurs des liaisons Ir-N obtenues expérimentalement et les deux fonctionnelles B3PW91 et PBE0 sont plus longues qu'Ir-C pour les quatre complexes. Ce résultat a été confirmé par les analyses WBI en montrant que les longueurs de liaison Ir-N_{oxadiazol} ont un ordre de liaison plus élevé par rapport à Ir-N_{ppy} et Ir-N_{ppy'} c'est-à-dire un qu'ils possèdent un caractère covalent. Les liaisons Ir-C sont plus covalentes que les autres liaisons métal-ligand car ils possèdent des indices WBI plus dominantes. Les longueurs de liaison Ir-N_{ppy} qui forme avec O_{oxadiazol} un angle droit ($N_{ppy}-Ir-O_{oxadiazol}=88^\circ$) ont les ordres de liaison les plus petits. Tandis que les longueurs de liaison Ir-O_{oxadiazol} ont des ordres de liaisons moyennes.

III.1.3 Etudes des Orbitales moléculaires frontières :

Les iso-surfaces des HOMO et LUMO et leurs niveaux énergétiques sont donnés dans la **Figure 55**. La composition des orbitales moléculaires frontières FMO en termes de fragments et leurs énergies des complexes **Ir1**, **Ir2**, **Ir3** et **Ir4** sont données dans les tableaux **Tableau 6**, **Tableau 7**, **Tableau 8** et **Tableau 9** respectivement.

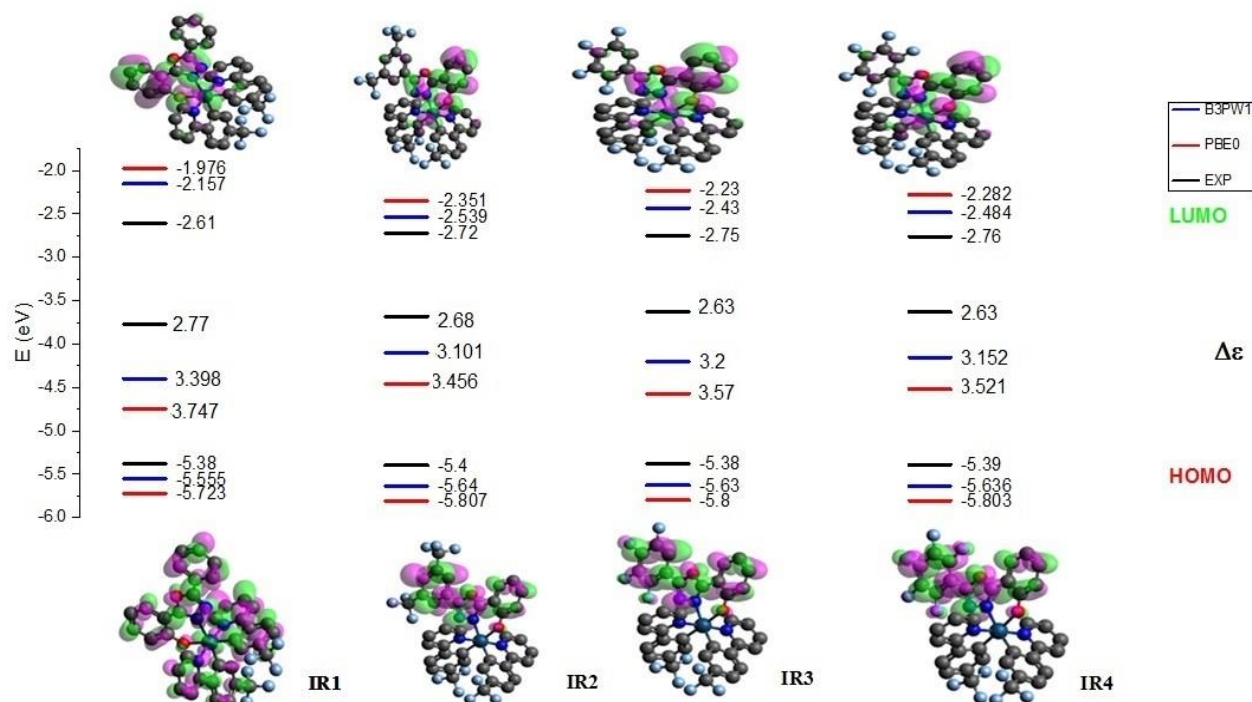


Figure 55 : Gaps énergétiques (eV), niveaux énergétiques, et iso-surfaces calculés avec B3PW91, PBE0 et Exp[13].

Tableau 6 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières des complexe Ir1 calculés avec B3PW91 et PBE0.

	Exp ^[13]	B3PW91		PBE0	
	ϵ (eV)	ϵ (eV)	Caractère(%)	ϵ (eV)	Caractère(%)
H-4		-6.757	35% $\pi_{\text{tfmppy}2}$ + 28% $\pi_{\text{tfmppy}1}$ + 19% d_{Ir} + 18% π_{mppo}	-6.953	28% d_{Ir} + 26% $\pi_{\text{tfmppy}2}$ + 24% π_{mppo} + 22% $\pi_{\text{tfmppy}1}$
H-3		-6.649	38% $\pi_{\text{tfmppy}1}$ + 25% d_{Ir} + 22% $\pi_{\text{tfmppy}2}$	-6.826	47% $\pi_{\text{tfmppy}1}$ + 31% $\pi_{\text{tfmppy}2}$ + 15% d_{Ir}
H-2		-6.385	52% d_{Ir} + 32% π_{mppo}	-6.579	50% d_{Ir} + 35% π_{mppo}
H-1		-5.762	43% d_{Ir} + 27% $\pi_{\text{tfmppy}2}$ + 23% $\pi_{\text{tfmppy}1}$	-5.938	42% d_{Ir} + 28% $\pi_{\text{tfmppy}2}$ + 24% $\pi_{\text{tfmppy}1}$
HOMO	-5.380	-5.555	77% π_{mppo} + 19% d_{Ir}	-5.723	78% π_{mppo} + 19% d_{Ir}
$\Delta\epsilon$	2.770	3.398		3.747	
LUMO	-2.610	-2.157	47% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$ + 41% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$	-1.976	48% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$ + 40% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$
L+1		-2.122	48% π_{mppo}^* + 43% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$	-1.937	48% π_{mppo}^* + 44% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$
L+2		-2.051	42% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$ + 41% π_{mppo}^*	-1.862	43% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$ + 40% π_{mppo}^*
L+3		-1.548	51% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$ + 42% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$	-1.36	51% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$ + 41% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$
L+4		-1.431	49% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$ + 46% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$	-1.235	51% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$ + 49% $\pi_{\text{tfmppy}1}^*$
L+5		-1.398	87% π_{mppo}^* + 10% $\pi_{\text{tfmppy}2}^*$	-1.201	93% π_{mppo}^*
L+6		-0.853	100% π_{mppo}^*	-0.658	100% π_{mppo}^*

Nous avons classés dans le **Tableau 10** les énergies des orbitales moléculaires frontières (FMO) HOMO et LUMO et leurs gaps énergétiques des complexes **Ir1**, **Ir2**, **Ir3** et **Ir4** obtenus par les deux fonctionnel B3pw91, PBE0 et expérimentales.

Tableau 7: Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières des complexe Ir₂ calculés avec B3PW91 et PBE0.

	Exp ^[13]	B3PW91		PBE0	
	ε (eV)	ε (eV)	Caractère (%)	ε (eV)	Caractère(%)
H-4		-6.807	33% π _{tfmppy2} +26% π _{tfmppy1} + 22% d _{Ir} + 19% π _{mppo}	-7.002	29% d _{Ir} + 25% π _{tfmppy2} + 24% π _{mppo} + 22% π _{tfmppy1}
H-3		-6.692	41% π _{tfmppy1} +24% π _{tfmppy2} +21% d _{Ir} +13% π _{mppo}	-6.865	48% π _{tfmppy1} + 32% π _{tfmppy2} + 13% d _{Ir}
H-2		-6.471	58% d _{Ir} +24% π _{mppo} +12% π _{tfmppy2}	-6.669	56% d _{Ir} + 26% π _{mppo} + 12% π _{tfmppy2}
H-1		-5.804	43% d _{Ir} +27% π _{tfmppy2} +23% π _{tfmppy1}	-5.979	41% d _{Ir} + 28% π _{tfmppy2} + 24% π _{tfmppy1}
HOMO	-5.400	-5.640	75% π _{mppo} +20% d _{Ir}	-5.807	77% π _{mppo} + 19% d _{Ir}
Δε	2.680	3.101		3.456	
LUMO	-2.720	-2.539	98% π _{mppo} *	-2.351	98% π _{mppo} *
L+1		-2.185	60% π _{tfmppy1} * +38% π _{tfmppy2} *	-2.003	60% π _{tfmppy1} * + 39% π _{tfmppy2} *
L+2		-2.112	60% π _{tfmppy2} * +37% π _{tfmppy1} *	-1.922	59% π _{tfmppy2} * + 38% π _{tfmppy1} *
L+3		-1.986	1.00% π _{mppo} *	-1.782	1.00% π _{mppo} *
L+4		-1.604	92% π _{mppo} *	-1.397	59% π _{mppo} * + 22% π _{tfmppy2} * + 18% π _{tfmppy1} *
L+5		-1.579	52% π _{tfmppy1} * +39% π _{tfmppy2} *	-1.391	38% π _{mppo} * + 35% π _{tfmppy1} * + 23% π _{tfmppy2} *
L+6		-1.459	55% π _{tfmppy2} * +46% π _{tfmppy1} *	-1.263	55% π _{tfmppy2} * + 46% π _{tfmppy1} *

Tableau 8: Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir₃ (B3PW91, PBE0 et Exp).

	Exp ^[13]	B3PW91		PBE0	
	ε (eV)	ε (eV)	Caractère (%)	ε (eV)	Caractère(%)
H-4		-6.790	32% π_{tfmppy1} + 25% π_{tfmppy2} + 22% d_{Ir} + 20% π_{mppo}	-6.990	29% d_{Ir} + 25% π_{tfmppy1} + 24% π_{mppo} + 22% π_{tfmppy2}
H-3		-6.680	41% π_{tfmppy2} + 26% π_{tfmppy1} + 21% d_{Ir} + 13% π_{mppo}	-6.853	48% π_{tfmppy2} + 33% π_{tfmppy1} + 12% d_{Ir}
H-2		-6.460	57% d_{Ir} + 25% π_{mppo} + 12% π_{tfmppy1}	-6.654	55% d_{Ir} + 27% π_{mppo} + 11% π_{tfmppy1}
H-1		-5.790	43% d_{Ir} + 28% π_{tfmppy1} + 23% π_{tfmppy2}	-5.965	42% d_{Ir} + 29% π_{tfmppy1} + 23% π_{tfmppy2}
HOMO	-5.380	-5.630	75% π_{mppo} + 20% d_{Ir}	-5.800	76% π_{mppo} + 19% d_{Ir}
$\Delta\epsilon$	2.630	3.210		3.570	
LUMO	-2.750	-2.430	97% π_{mppo}^*	-2.230	97% π_{mppo}^*
L+1		-2.170	68% π_{tfmppy2}^* + 30% π_{tfmppy1}^*	-1.992	68% π_{tfmppy2}^* + 31% π_{tfmppy1}^*
L+2		-2.100	66% π_{tfmppy1}^* + 30% π_{tfmppy2}^*	-1.907	65% π_{tfmppy1}^* + 31% π_{tfmppy2}^*
L+3		-1.580	35% π_{tfmppy2}^* +33% π_{tfmppy1}^* +30% π_{mppo}^*	-1.388	46% π_{tfmppy2}^* +39% π_{tfmppy1}^* +11% π_{mppo}^*
L+4		-1.540	67% π_{mppo}^* + 23% π_{tfmppy2}^*	-1.339	85% π_{mppo}^* + 11% π_{tfmppy2}^*
L+5		-1.450	59% π_{tfmppy1}^* + 40% π_{tfmppy2}^*	-1.253	58% π_{tfmppy1}^* + 41% π_{tfmppy2}^*
L+6		-1.160	100% π_{mppo}^*	-0.924	99% π_{mppo}^*

Les deux figures **Figure 56** et **Figure 57** contiennent les iso-surfaces de HOMO, LUMO, H-1 et H-2, L+1 et L+2 des quatre complexes étudiés. Les orbitales HOMO des quatre complexes sont délocalisées dans les ligands $\pi_{\text{mppo}} \sim 75\%$ et $d_{\text{Ir}} \sim 20\%$. H-1 des quatre complexes sont délocalisées dans les ligands $d_{\text{Ir}} \sim 43\%$, $\pi_{\text{tfmppy2}} \sim 27\%$ et $\pi_{\text{tfmppy1}} \sim 23\%$, les H-2 sont délocalisées dans les ligands $d_{\text{Ir}} \sim 50\%$, $\pi_{\text{mppo}} \sim 35\%$ des quatre complexes.

Tableau 9: Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir₄(B3PW91, PBE0 et Exp).

	Exp ^[13]	B3PW91		PBE0	
	ε (eV)	ε (eV)	Caractère(%)	ε (eV)	Caractère(%)
H-4		-6.800	33% π _{tfmppy1} + 26% π _{tfmppy2} + 22% d _{Ir} + 20% π _{mppo}	-6.995	29% d _{Ir} + 25% π _{tfmppy1} + 24% π _{mppo} + 22% π _{tfmppy2}
H-3		-6.683	41% π _{tfmppy2} + 25% π _{tfmppy1} + 21% d _{Ir} + 13% π _{mppo}	-6.857	48% π _{tfmppy2} + 33% π _{tfmppy1}
H-2		-6.468	58% d _{Ir} + 24% π _{mppo} + 12% π _{tfmppy1}	-6.665	56% d _{Ir} + 26% π _{mppo} + 12% π _{tfmppy1}
H-1		-5.796	43% d _{Ir} + 28% π _{tfmppy1} + 23% π _{tfmppy2}	-5.970	41% d _{Ir} + 29% π _{tfmppy1} + 24% π _{tfmppy2}
HOMO	-5.390	-5.636	76% π _{mppo} + 20% d _{Ir}	-5.803	77% π _{mppo} + 19% d _{Ir}
Δε	2.630	3.152		3.521	
LUMO	-2.760	-2.484	98% π _{mppo} *	-2.282	97% π _{mppo} *
L+1		-2.179	66% π _{tfmppy2} * + 33% π _{tfmppy1} *	-1.996	65% π _{tfmppy2} * + 34% π _{tfmppy1} *
L+2		-2.102	64% π _{tfmppy1} * + 32% π _{tfmppy2} *	-1.913	63% π _{tfmppy1} * + 33% π _{tfmppy2} *
L+3		-1.602	82% π _{mppo} *	-1.397	50% π _{mppo} * + 24% π _{tfmppy1} * + 24% π _{tfmppy2} *
L+4		-1.569	49% π _{tfmppy2} * + 32% π _{tfmppy1} * + 15% π _{mppo} *	-1.376	47% π _{mppo} * + 31% π _{tfmppy2} * + 18% π _{tfmppy1} *
L+5		-1.452	57% π _{tfmppy1} * + 43% π _{tfmppy2} *	-1.257	56% π _{tfmppy1} * + 44% π _{tfmppy2} *
L+6		-1.152	100% π _{mppo} *	-0.904	100% π _{mppo} *

Tableau 10: Les énergies HOMO et LUMO, et gaps des complexes Ir1, Ir2, Ir3 et Ir4 avec B3PW91, PBE0 et EXP.

	Ir1			Ir2			Ir3			Ir4		
	B3PW91	PBE0	Exp	B3PW91	PBE0	Exp	B3PW91	PBE0	Exp	B3PW91	PBE0	Exp
HOMO	-5.555	-5.723	-5.38	-5.64	-5.807	-5.4	-5.63	-5.8	-5.38	-5.636	-5.803	-5.39
LUMO	-2.157	-1.976	-2.61	-2.539	-2.351	-2.72	-2.43	-2.23	-2.75	-2.484	-2.282	-2.76
$\Delta\epsilon$	3.398	3.747	2.77	3.101	3.456	2.68	3.21	3.57	2.63	3.152	3.521	2.63

La fluoration des ligands oxadiazole n'affectent pas la proportion des deux fragments dans les orbitales moléculaires mentionnées. pour les orbitales inoccupées de **Ir1**, **Ir2**, **Ir3** et **Ir4**. Seule dans le complexe **Ir1**, les orbitales LUMO L+1 et L+2 sont délocalisées sur π_{tfmppy2}^* (47%) et π_{tfmppy1}^* (41%). Pour les trois autres complexes **Ir2**, **Ir3** et **Ir4**, LUMO est totalement localisée sur π_{mppo}^* avec une proportion de l'ordre de 97%. Tandis que les orbitales L+1 et L+2 sont délocalisées sur les ligands π_{tfmppy2}^* (~66%) et π_{tfmppy1}^* (~33%). Comme le montre la **Figure 55**, la fluoration des ligands oxadiazole des quatre complexes abaissent le gap énergétique calculé et expérimental. Les gaps énergétiques obtenus expérimentalement des quatre complexes sont classés par ordre décroissant selon l'ordre **Ir1(2.77eV) > Ir2 (2.68eV) > Ir3(2.63eV) = Ir4(2.63eV)**. Tandis que ceux calculés avec PBE0 sont classés selon l'ordre **Ir1(3.747eV) > Ir3(3.57eV) > Ir4(3.521eV) > Ir2(3.456eV)** et ceux calculés avec **B3PW91** sont classés selon l'ordre **Ir1(3.398eV) > Ir3(3.21eV) > Ir4(3.152eV) > Ir2(3.101 eV)**. Ce résultat qui montre qu'Ir2 possède le gap énergétique le plus bas.

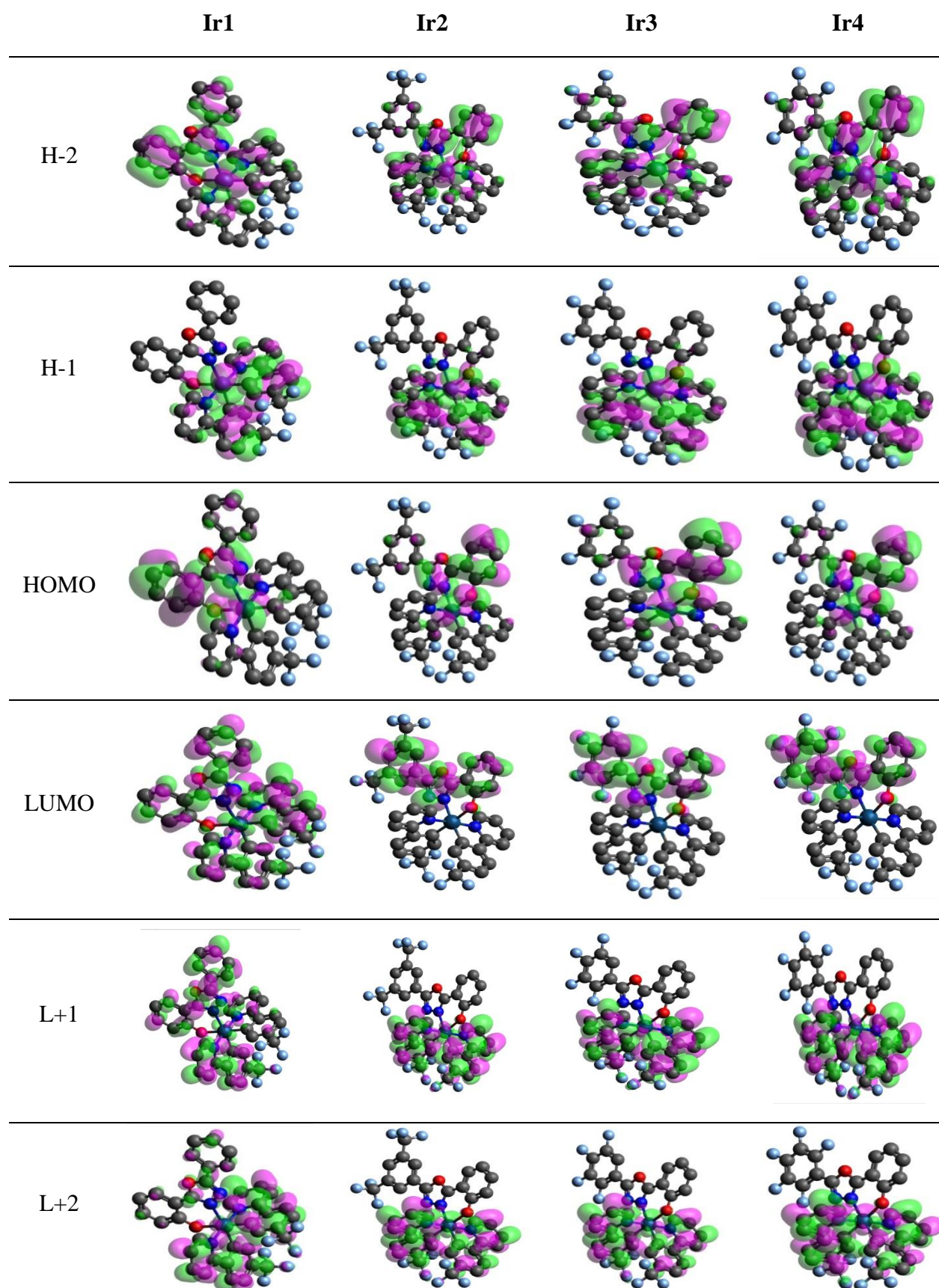


Figure 56: les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir1- Ir4 obtenues avec PBE0.

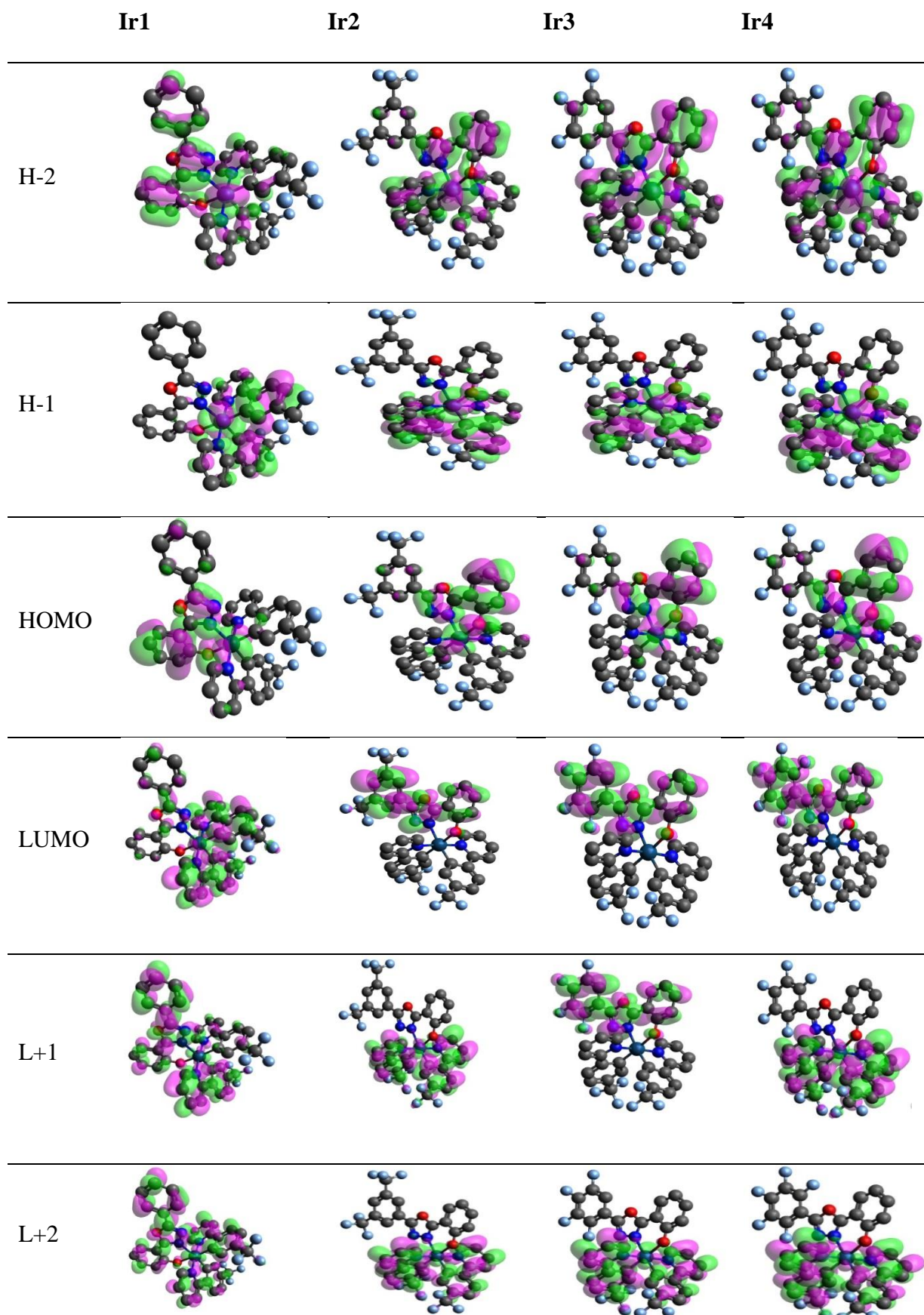


Figure 57 : les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir1- Ir4 obtenues avec B3PW91.

L'ajout des deux trifluoro-méthyl aux ligands oxadiazols augmente légèrement le HOMO de **Ir2**. Ceci est principalement dû au fort caractère donneur des atomes de fluors qui augmente la densité électronique du fragment phényle ce qui abaisse l'énergie de HOMO en raison de la conjugaison et stabilise significativement l'énergie de LUMO ce qui justifié le fait que le gap énergétique de **Ir2** est le plus faible. Les deux fonctionnelles PBE0 et B3PW91 donnent des résultats quasi-similaires concernant la distribution des charges et aussi concernant les énergies orbitales que ceux obtenus par l'expérience avec plus de précision pour la fonctionnelle B3PW91 sur le plan énergétique. (Tableau 10, Figure 56 et Figure 57).

III.1.4 Etude TD-DFT des spectres d'absorption

Nous avons étudiés les états excités singulets les plus bas des quatre complexes **Ir1**, **Ir2**, **Ir3** et **Ir4** en utilisant les deux fonctionnelles TD-PBE0 et TD-B3PW91 dans le solvant CH₂Cl₂ avec le même jeu de base utilisé pour les calculs d'optimisation. les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur et les caractères des absorptions sélectionnées ($f > 0,2$) sont répertoriées dans le **Tableau 11**. Les spectres d'absorption UV-vis des complexes **Ir1** – **Ir4** sont illustrés sur la **Figure 58**, et **Figure 59**. Comme indiqué sur les deux **Figures 58** et **59**, on remarque clairement que l'allure du spectre est similaire avec les spectres observés expérimentalement [13]. En effet, on distingue à la fois une bande faible dans le visible et une bande intense dans l'ultraviolet.

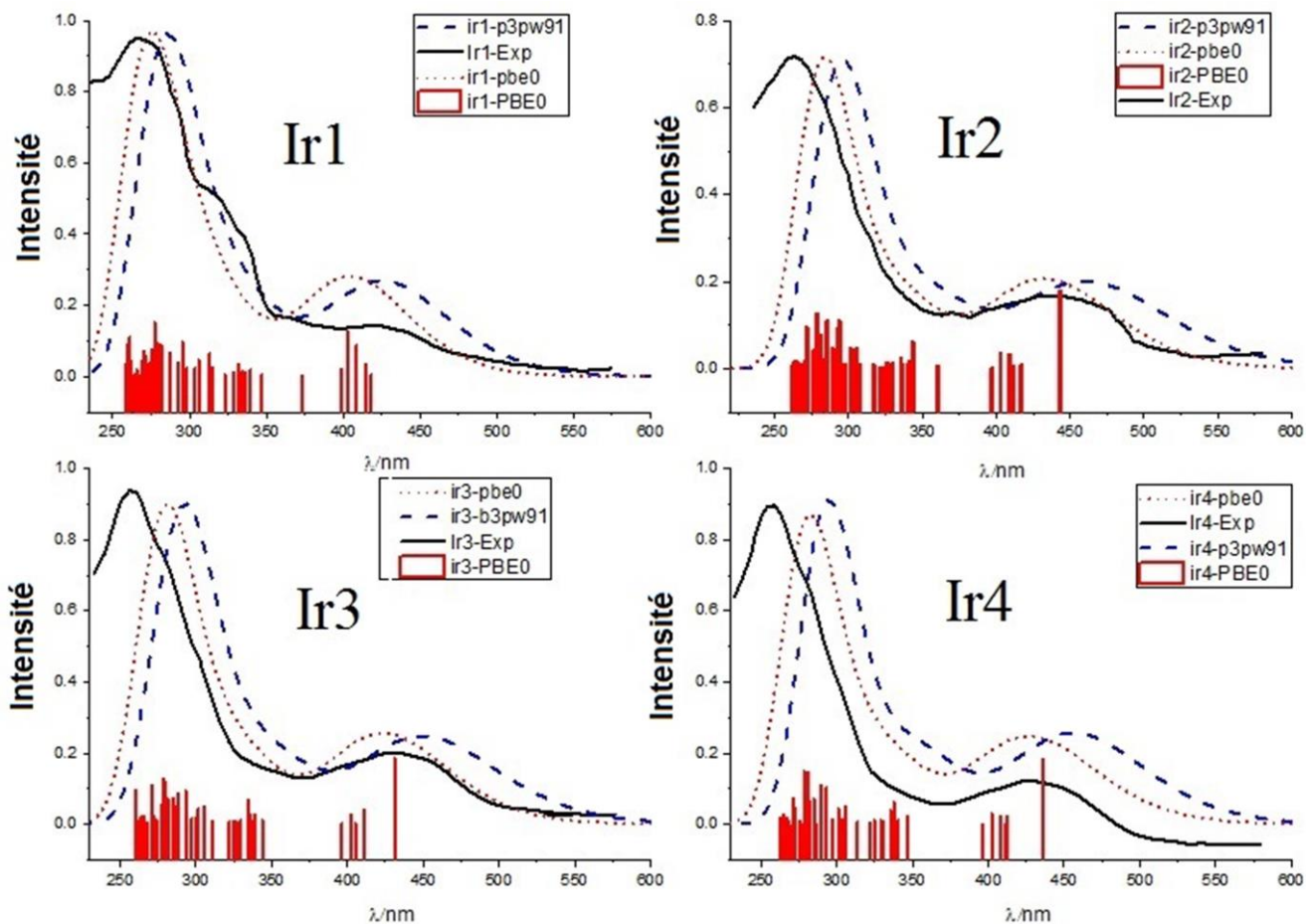


Figure 58 : Spectres d'absorption électronique simulés (B3pw91 et PBE0) et expérimentaux de Ir1, Ir2 , Ir3 et Ir4.

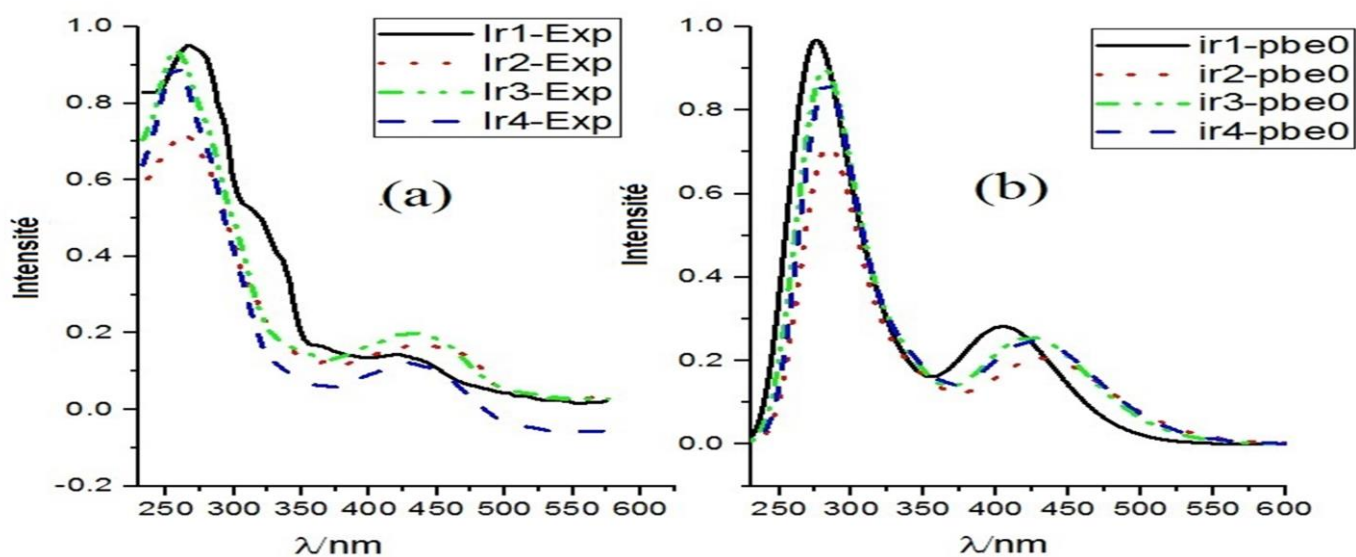


Figure 59 : Superposition des spectres d'absorption de Ir1-Ir4 simulés avec PBE0 (b) et expérimentaux (a). Les spectres expérimentaux ont été numérisés à partir de la référence [13].

Les spectres d'absorption expérimentaux de complexes étudiés, exhibent des bandes intenses avec des coefficients d'extinction de l'ordre de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en dessous de 350 nm, qui sont affectés à la transition intra-ligand ($\pi \rightarrow \pi^*$) des dérivés cyclométallisé de ppy et ligands auxiliaires. La basse énergie des bandes d'absorption dans l'intervalle 350-500 nm peuvent être attribuées à un état mixte MLCT/LLCT (transfert de charge métal-ligand) et aussi à une transition de caractère LLCT (transfert de charge ligand à ligand) grâce à un fort couplage spin-orbite de l'atome d'iridium.

Pour les trois complexes **Ir2**, **Ir3** et **Ir4**, la bande faible peut être assignées aux absorptions S_0-S_1 qui correspondent aux transitions HOMO-LUMO (avec une intensité de l'oscillateur $f=0.23$). Ces absorptions se produisent à partir de dIr et les orbitales π_{ppy} vers les orbitales π_{ppy}^* et qui correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT. Cette absorption est attribuée à la bande faible observée au-dessus de 431 nm. Tandis que pour le premier complexe **Ir1** cette bande faible est attribuée par les absorptions S_0-S_1 et correspond aux transitions H-1 \rightarrow LUMO (avec une intensité $f=0.113$). Ces dernières absorptions se produisent à partir de dIr et les orbitales π_{ppy} vers les orbitales π_{ppy}^* et correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT. Cette absorption est aussi attribuée à la bande faible observée au-niveau de 409 nm. L'analyse des orbitales naturelles de transition (NTO) (**Figure 60**) montrent que les absorptions sont caractérisées par un caractère MLCT/LLCT.

Les deux absorptions S_0-S_2 , S_0-S_3 des trois complexes **Ir2**, **Ir3** et **Ir4** (avec une intensité allant de $f=0.14$ à $f=0.18$) et un caractère MLCT/LLC contribuent ensemble à l'apparition de la bande intense simulée entre 278 et 285 nm. Pour le complexe **Ir1**, l'apparition de cette même bande intense (277 – 282 nm) est assignée aux absorptions S_0-S_3 , S_0-S_4 et S_0-S_5 (avec une force d'oscillateur comprise entre 0.1 à 0.19 avec un caractère MLCT/LLCT).

Comme ces absorptions sont formées par de multiples paires trou-électron avec des contributions importantes (92%), (**Figure 60**) l'analyse NTO montre que les quatre absorptions sont caractérisées par un caractère MLCT/LLCT. La visualisation NTO des absorptions S_0-S_1 des quatre complexes, confirme que ces absorptions se produisent à partir de dIr et les orbitales π_{ppy} vers les orbitales π_{ppy}^* et correspondant à un caractère MLCT dominant.

Tableau 11: Longueurs d'onde (λ_{cal}), forces d'oscillateur et caractère des états excités singulet sélectionnés calculés avec PBE0 dans CH_2Cl_2 . Longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}).

	λ (nm)	f	Transitions	Character	Exp ^[13]
Ir1					
S ₁	409	0.113	H-1→LUMO (70%) HOMO→L+1 (20%)	MLCT/LLCT	406(5.1)
S ₂	403	0.159	H-1→L+1 (10%) HOMO→L+1 (16%) HOMO→L+2 (60%)	MLCT/LLCT	
S ₃	282	0.108	H-5→L+1 (21%) H-2→L+4 (15%)	MLCT/LLCT	
S ₄	279	0.117	H-5→LUMO (50%)	MLCT/LLCT	
S ₅	277	0.189	H-6→LUMO (11%), H-5→L+1 (26%) H-2→L+4 (19%)	MLCT/LLCT	261(44.8)
Ir2					
S ₁	443	0.2241	HOMO→LUMO (97%)	MLCT/LLCT	420(8.7)
S ₂	285	0.1372	H-7→LUMO (46%) H-6→LUMO (16%) H-5→LUMO (14%)	LLCT	
S ₃	278	0.1566	H-5→L+1 (43%) H-2→L+5 (22%), H-2→L+6 (14%)	LLCT/MLCT	255(45.9)
Ir3					
S ₁	431	0.2318	HOMO→LUMO (97%)	MLCT/LLCT	413(12.2)
S ₂	280	0.1482	H-7→LUMO (29%) H-6→LUMO (17%) H-5→LUMO (24%)	LLCT	
S ₃	278	0.1568	H-5→L+1 (44%) H-2→L+3 (12%) H-2→L+5 (14%)	MLCT/LLCT	255(62.6)

Ir4					
S ₁	436	0.229	HOMO→LUMO (97%)	MLCT/LLCT	410(8.5)
S ₂	281	0.181	H-6→L+1 (15%) H-5→L+2 (16%) H-2→L+5 (12%)	MLCT/LLCT	
S ₃	279	0.189	H-5→L+1 (44%) H-2→L+5 (13%)	MLCT/LLCT	255(46.0)

De même que pour la bande intense, la visualisation NTO des absorptions des quatre complexes confirme que ces absorptions se produisent à partir de d_{Ir} et les orbitales π_{ppy} vers les orbitales π_{ppy}^* et correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT.

Les absorptions S₀—S₅ correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT. Cette absorption (S₀—S₅) est le principal contributeur à la bande simulée dans la région UV et elle peut être attribuée à la bande intense observée dans cette région. Cependant, les absorptions S₀—S₃ et S₀—S₄ avec des forces d'oscillateurs significatives ($f > 0,1$) sont également impliquées dans la formation de la bande intense.

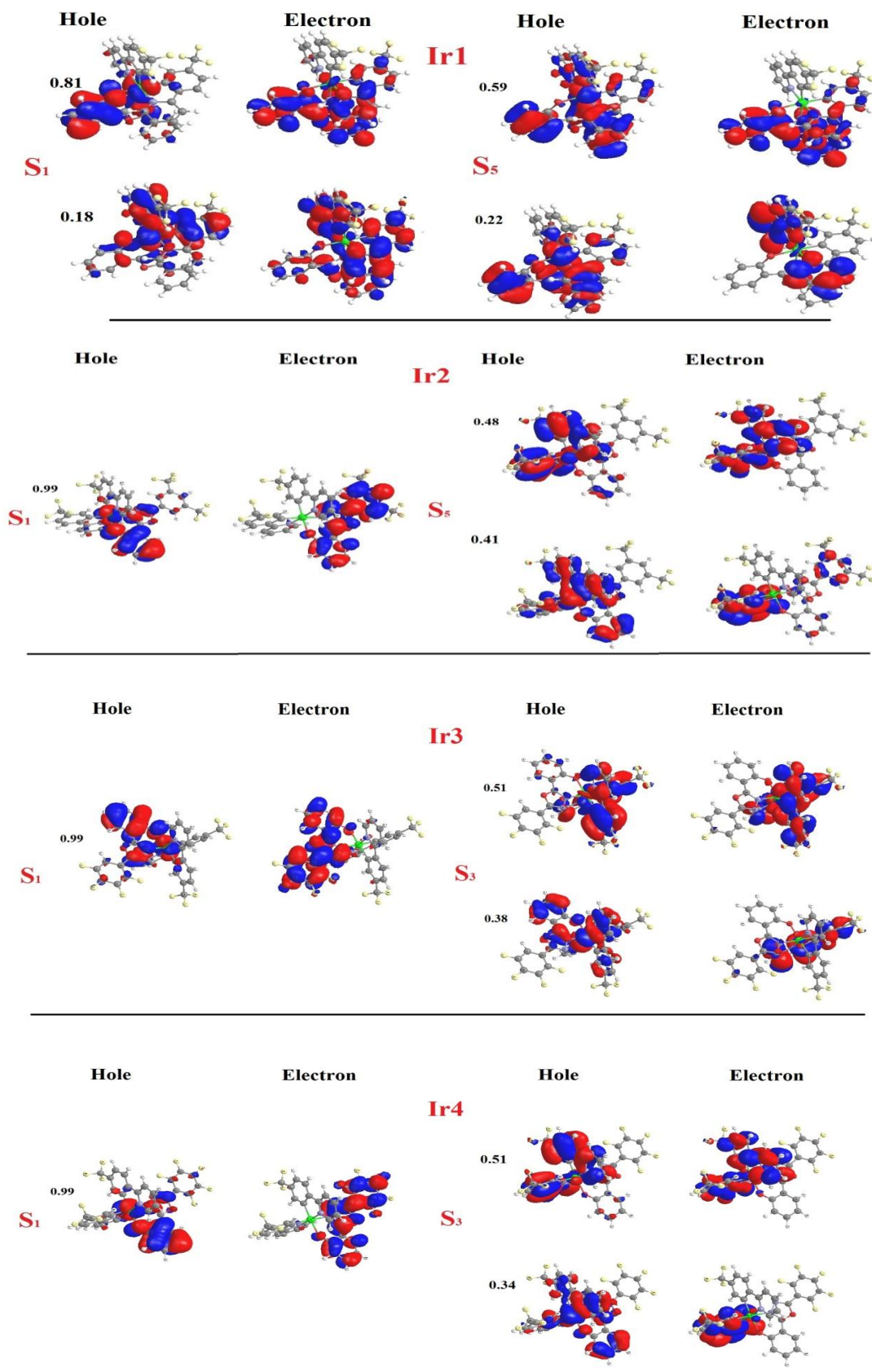


Figure 60 : Visualisation des principales paires NTO obtenues avec PBE0.

l'introduction des groupes F/CF₃ au complexe **Ir1** décale (shift) le spectre des trois autres complexes **Ir2**, **Ir3** et **Ir4** vers le visible. L'augmentation des écarts énergétiques (**Figure 59**) des complexes étudiés conduit donc à un décalage *hypsochrome* qui est assigné au caractère électro-attracteur des atomes de fluor. Aussi la fonctionnelle PBE0 décale le spectre obtenu avec B3PW91 vers le rouge. Cependant, et en générale les deux fonctionnelles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

III.1.5 Propriétés de l'état excité du premier triplet

Nous avons optimisé par UB3PW91 et UPBE0 les géométries T₁ des complexes **Ir1**, **Ir2**, **Ir3** et **Ir4**. Toutes les géométries obtenues ont été vérifiées comme étant des minimums globaux en vérifiant les signes de toutes les fréquences. Sur les deux tableaux **Tableau 12** et **Tableau 13**, on illustre une comparaison entre les longueurs de liaison sélectionnées de S₀ et T₁ des complexes étudiés.

Tableau 12: Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S_0 et T_1 des complexes Ir1 et Ir3 calculées avec PBE0. Entre parenthèse la différence entre S_0 et T_1 .

Ir1					Ir3				
	S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	Exp ^[13]		S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	Exp ^[13]
Ir-N _{oxa}	2.124	2.101	0.023	2.130	Ir-O _{oxa}	2.146	2.120	0.026	2.145
Ir-O _{oxa}	2.144	2.124	0.020	2.150	Ir-N _{oxa}	2.126	2.107	0.019	2.097
Ir-C _{phe}	1.991	2.000	0.009	1.967	Ir-C _{phe}	1.990	2.000	0.010	2.006
Ir-N _{py}	2.038	2.042	0.004	2.054	Ir-N _{py}	2.038	2.042	0.004	2.055
Ir-C _{phe'}	1.981	1.982	0.001	1.977	Ir-N _{py'}	2.032	2.035	0.003	2.042
Ir-N _{py'}	2.032	2.032	0	2.051	Ir-C _{phe'}	1.981	1.983	0.002	1.990
C _{oxa} -N _{oxa}	1.319	1.364	0.045		N _{oxa} -N _{oxa}	1.375	1.331	0.044	
C _{oxa} -C _{phol}	1.437	1.396	0.041		C _{oxa} -N _{oxa}	1.300	1.338	0.038	
N _{oxa} -N _{oxa}	1.377	1.339	0.038		C _{oxa} -C _{phol}	1.454	1.421	0.033	
(C=C) _{phe}	1.437	1.474	0.037		C _{oxa} -N _{oxa}	1.321	1.350	0.029	
C _{oxa} -O _{oxa}	1.353	1.382	0.029		(C=C) _{phe}	1.437	1.464	0.027	
C _{oxa} -N _{oxa}	1.300	1.321	0.021		C _{oxa} -C _{phol}	1.434	1.408	0.026	
C _{oxa} -C _{phe}	1.456	1.439	0.017		C _{oxa} -O _{oxa}	1.353	1.376	0.023	
(C=C) _{phe}	1.417	1.428	0.011		C _{oxa} -O _{oxa}	1.358	1.376	0.018	
(C=C) _{phe}	1.428	1.417	0.011		(C=C) _{phe}	1.406	1.423	0.017	
(C=C) _{phe}	1.382	1.392	0.010		(C=C) _{phe}	1.401	1.417	0.016	
C _{oxa} -O _{oxa}	1.358	1.368	0.010		(C=C) _{phol}	1.381	1.391	0.010	

Tableau 13: Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S_0 et T_1 des complexes Ir2 et Ir4 calculées avec PBE0. Entre parenthèse la différence entre S_0 et T_1 .

Ir2					Ir4				
	S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	Exp ^[13]		S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	Exp ^[13]
Ir-O _{oxa}	2.145	2.118	0.027		Ir-O _{oxa}	2.146	2.117	0.029	
Ir-N _{oxa}	2.125	2.107	0.018		Ir-N _{oxa}	2.126	2.109	0.017	
Ir-C _{phe}	1.991	2.000	0.009		Ir-C _{phe}	1.990	2.000	0.010	
Ir-N _{py}	2.032	2.038	0.006		Ir-N _{py}	2.032	2.037	0.005	
Ir-C _{phe'}	1.981	1.984	0.003		Ir-C _{phe'}	1.981	1.983	0.002	
Ir-N _{py'}	2.039	2.042	0.003		Ir-N _{py'}	2.039	2.041	0.002	
C _{oxa} -N _{oxa}	1.298	1.356	0.058		C _{oxa} -N _{oxa}	1.301	1.351	0.050	
C _{oxa} -C _{phe}	1.456	1.404	0.052		N _{oxa} -N _{oxa}	1.372	1.329	0.043	
N _{oxa} -N _{oxa}	1.374	1.334	0.040		C _{oxa} -C _{phe}	1.456	1.416	0.040	
(C=C) _{phe}	1.398	1.429	0.031		(C=C) _{phol}	1.437	1.459	0.022	
(C=C) _{phe}	1.404	1.430	0.026		(C=C) _{phe}	1.407	1.428	0.021	
C _{oxa} -O _{oxa}	1.355	1.377	0.022		C _{oxa} -O _{oxa}	1.357	1.378	0.021	
(C=C) _{phol}	1.437	1.456	0.019		(C=C) _{phe}	1.408	1.428	0.020	
					C _{oxa} -C _{phol}				
(C=C) _{phe}	1.392	1.409	0.017		C _{oxa} -O _{oxa}	1.352	1.371	0.019	
C _{oxa} -C _{phol}	1.434	1.417	0.017		C _{oxa} -N _{oxa}	1.322	1.341	0.019	
C _{oxa} -N _{oxa}	1.322	1.336	0.014		C _{phe} -F _{phe}	1.322	1.333	0.011	
C _{oxa} -O _{oxa}	1.354	1.366	0.012						

(C=C)_{phe} longueurs de liaison du cycle phényle .

(C=C)_{phol} longueurs de liaison du cycle phénol .

C_{oxa}-C_{phol} longueur de la liaison entre le oxadiazol et le phénol .

Comme le montre le **Tableau 12 et le Tableau 13**, les longueurs de liaison métal-ligand et les longueurs de liaison intra-ligand sont classées par ordre décroissant de $|T_1 - S_0|$. Autour du métal, les liaisons Ir–ligand [2-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenol] sont ceux les plus affectées après la relaxation de l'état T_1 . Les liaisons Ir- O_{oxa} et Ir- N_{oxa} de T_1 sont les plus modifiées par rapport à S_0 . Elles augmentent significativement d'environ $\sim 0,018$ Å. Les deux distances Ir- C_{phe} et Ir- $C_{\text{phe}'}$ décroissent avec des valeurs non négligeables (**Tableau 13**). Concernant les autres longueurs de liaison métal-ligands, Ir- N_{py} et Ir- $N_{\text{py}'}$ diminuent en passant de S_0 à T_1 . Pour les liaisons intra-ligand, $C_{\text{oxa}}-N_{\text{oxa}}$, $C_{\text{oxa}}-O_{\text{oxa}}$, $(C=C)_{\text{phe}}$, $N_{\text{oxa}}-N_{\text{oxa}}$ et $C_{\text{oxa}}-C_{\text{phol}}$, sont les longueurs de liaison les plus affectées. Les trois premières liaisons augmentent tandis que les deux dernières diminuent. La remarque la plus importante est que seules les liaisons appartenant au ligand oxadiazol ont été affectées de façon significative alors que l'impact sur les autres ligands phényle-perdyl est négligeable.

La fonctionnelle PBE0 donne des résultats presque similaires à ceux obtenus avec la fonctionnelle B3PW91 qui sont toutes les deux en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Reference:

- [1] Becke A D, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [2] Perdew J P, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* 33 (1986) 8822-8824.
- [3] Perdew J P, Burke K and Wang Y, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* 54 (1996) 16533-16539.
- [4] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [5] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [6] Belaidi H, Belaidi S, Katan C, Latouche C and Boucekkine A, Vibronic coupling to simulate the phosphorescence spectra of Ir(III)-based OLED systems: TD-DFT results meet experimental data. *J Mol Model* 22 (2016)
- [7] Latouche C, Palazzetti F, Skouteris D and Barone V, High-Accuracy Vibrational Computations for Transition-Metal Complexes Including Anharmonic Corrections: Ferrocene, Ruthenocene, and Osmocene as Test Cases. *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4565-4573.
- [8] Latouche C, Skouteris D, Palazzetti F and Barone V, TD-DFT Benchmark on Inorganic Pt(II) and Ir(III) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 3281-3289.
- [9] Stoliaroff A, Rio J and Latouche C, Accurate computations to simulate the phosphorescence spectra of large transition complexes: simulated colors match experiment. *New J. Chem.* 43 (2019) 11903-11911.
- [10] Vazart F and Latouche C, Validation of a computational protocol to simulate near IR phosphorescence spectra for Ru(II) and Ir(III) metal complexes. *Theor. Chem. Acc.* 134 (2015)

[11] Cancès E, Mennucci B and Tomasi J, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3032.

[12] Cossi M, Barone V, Mennucci B and Tomasi J, Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 253-260.

[13] H. Li, T. Li, M. Teng, Q. Xu, S. Zhang, Y. Jing, X. Liu, Y. Zheng and J. Zuo, *J. Mater. Chem. C*, 2013, DOI: 10.1039/C3TC31915F.

III.2 Etude de une série de complexes d'iridium de type (ppy-tfm)2Ir(pico)

III.2.1 Détails de calcul

Les géométries des trois complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** ont été optimisées dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂) [1] avec la fonctionnelle hybride B3PW91 [2-4]. L'ensembles de base LANL2DZ [5, 6] a été utilisée pour tous les atomes, augmentés avec des fonctions de polarisation (*d*) sur C(0,587), N(0,736), O(0,961) et (*f*) sur Ir(0,938) incluant le pseudo-potentiel HayWat "relativiste" pour décrire l'électron interne de l'iridium. Le choix de cette combinaison est justifié par les bons résultats obtenus dans des travaux antérieurs pour des complexes similaires [7-11]. Les effets du solvant ont été ajoutés en utilisant le modèle de continuum polarisable (PCM) [12, 13]. Les indices des liaisons de Wiberg (WBI) [14] ont été calculés pour déterminer l'ordre des liaisons autour de l'iridium sur la base de l'analyse des liaisons naturelles. Les plus faibles absorptions (S_0 - S_n) des trois complexes ont été étudiées par la méthode TD-DFT et analysées en termes de transitions orbitales naturelles (NTO) [15].

Les structures géométriques de T_1 ont été optimisées par UB3PW91 sans restriction dans CH₂Cl₂ avec les mêmes ensembles de base cités ci-dessus. Les longueurs d'onde de phosphorescence des complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** ont été calculées avec les méthodes Δ SCFvert (vert = vertical) et Δ SCFadiab (adiab = adiabatique). Les corrections d'énergie vibrationnelle du point zéro (ZPVE) ont été prises en compte pour calculer les longueurs d'onde de phosphorescence 0-0. Les contributions des vibrations aux transitions T_1 - S_0 ont été étudiées pour simuler les spectres de phosphorescence. Les spectres d'absorption ont été simulés avec le programme Gabedit [16]. Les spectres d'émission ont été tracés à l'aide du programme VMS [17]. Tous les calculs ont été effectués par le programme Gaussian 09 [18].

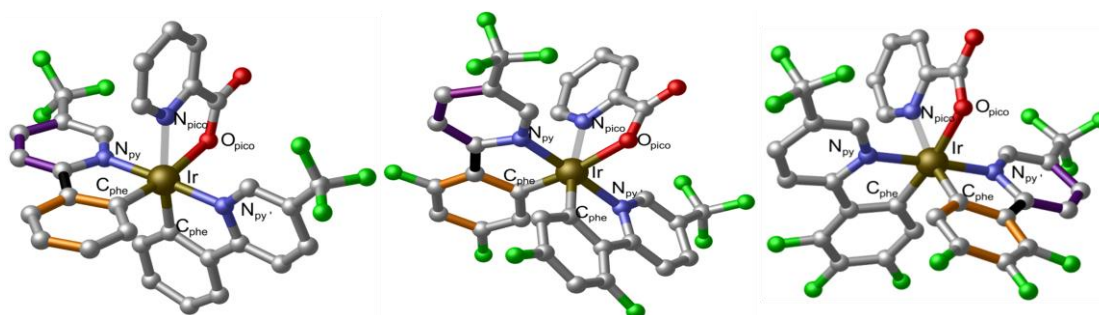


Figure 61 : Structures géométriques des trois complexes étudiés. Les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour plus de clarté. Ir1 (gauche), Ir2 (milieu) et Ir3 (droite).

III.2.2 Etude géométrique de l'état fondamental:

C'est la première sphère de coordination du complexe qui nous intéresse notamment les liaisons Métal-N, Métal-O et Métal-C.

Les liaisons de coordinations sont formées par deux atomes de carbones C, trois atomes d'azote N et un seul atome O des trois ligands bidentés. Dans les trois complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** la symétrie octaédrique autour du cation iridium est déformée (distorsion) par l'encombrement stérique de ptfmpy.[1]

Les principaux paramètres géométriques calculés et expérimentaux des trois complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** ont été représentés dans le **Tableau 14**, comme le montre la géométrie dans la **Figure 61**. Les longueurs de liaison et les angles calculés des complexes **Ir1** et **Ir2** sont en bon accord avec les données expérimentales. Pour le complexe **Ir3**, les données expérimentales ne sont pas fournies. Les substitutions di- (**Ir2**) et tri-fluoration (**Ir3**) sur le cycle phényle des ligands ppy diminuent légèrement les longueurs de liaison Ir-N_{pico}, Ir-O_{pico} et Ir-N_{py} de **Ir1**. Les longueurs de liaison Ir-N_{pico} de **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** sont respectivement de 2.161, 2.156 et 2.152 Å. La fluoration ne modifie pas significativement les deux liaisons Ir-C_{phe} et Ir-N_{py'} qui restent inchangées en Ir1, Ir2 et Ir3. Les longueurs de liaison Ir-N_{py} et Ir-N_{py'} sont plus courtes que Ir-N_{pico} avec une différence d'environ ~ 0,11 Å, ce qui montre que la pyridine et la picolinate se coordonnent différemment avec l'iridium.

Les longueurs de liaison Ir-N entre l'iridium et l'azote du picolinate obtenues expérimentalement et théoriquement sont plus longues que celles entre l'iridium et l'azote du ppy. Les longueurs des liaisons Ir-N, Ir-O et Ir-C obtenues par la fonctionnelle B3PW91 sont plus longues par rapport à celles obtenus par la fonctionnelle PBE0 pour les trois complexes. Cependant, les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE0 sont les plus proches de l'expérience. Pour les trois complexes, les longueurs des liaisons Ir-C obtenues par l'expérience et les deux fonctionnelles B3PW91 et PBE0 sont plus courtes que Ir-N. [1]

Tableau 14 : les longueurs de liaison optimisées et expérimentales (en Å), angles de liaison (en°) et WBI des complexes (ptfmpy)2Ir(pic) (Ir1) et des complexes (dfptfmpy)2Ir(pic)= (Ir2) et (tfptfmpy)2Ir(pic) (Ir3), dans le solvant ,avec les fonctionnelle PBE0 & B3PW91 et la base LANL2DZ.

	Ir1				Ir2				Ir3			
	B3P				B3P				B3P			
	PBE0	W91	X-ray	WBI	PBE0	W91	X-ray	WBI	PBE0	W91	WBI	
Distances												
Ir-C(28)	1.980	1.985	1.976(10)	0.6	Ir-C(20)	1.976	1.982	1.985(5)	0.64	1.979	1.984	0.69
Ir-C(12)	1.992	1.996	2.009(10)	0.83	Ir-C(2)	1.989	1.994	2.006(6)	0.98	1.990	1.994	1.07
Ir-N(5)	2.038	2.044	2.010(8)	0.75	Ir-N(31)	2.027	2.033	2.029(4)	0.92	2.027	2.033	0.93
Ir-N(21)	2.027	2.033	2.034(8)	0.96	Ir-N(13)	2.037	2.043	2.050(5)	0.72	2.037	2.042	0.69
Ir-N(37)	2.149	2.161	2.144(8)	0.78	Ir-N(38)	2.144	2.156	2.144(5)	0.81	2.141	2.153	0.84
Ir-O(44)	2.160	2.168	2.160(7)	0.3	Ir-O(45)	2.146	2.154	2.144(4)	0.3	2.142	2.149	0.34
Angles												
C(28)-Ir-C(12)	90.4	90.7	88.9(4)		C(20)-Ir-C(2)	90.3	90.6	90.1(2)		90.47	90.7	
C(28)-Ir-N(5)	97	97.2	97.5(4)		C(20)-Ir-N(31)	80.9	80.8	80.5(2)		80.85	80.7	
C(12)-Ir-N(5)	80.5	80.5	80.1(3)		C(2)-Ir-N(31)	95.5	95.7	95.4(2)		95.47	95.6	
C(28)-Ir-N(21)	80.8	80.7	79.9(4)		C(20)-Ir-N(13)	97.1	97.3	95.3(2)		97.26	97.4	
C(12)-Ir-N(21)	95.3	95.4	95.2(4)		C(2)-Ir-N(13)	80.6	80.5	80.7(2)		80.6	80.5	
N(5)-Ir-N(21)	175.4	175.5	174.7(3)		N(31)-Ir-N(13)	175.7	175.8	174.37(18)		175.66	175.8	
C(28)-Ir-N(37)	97.6	97.8	97.4(3)		C(20)-Ir-N(38)	97.85	97.98	99.15(19)		173	97.8	
C(12)-Ir-N(37)	171.4	171	171.6(3)		C(2)-Ir-N(38)	171.3	7	170.21(19)		171.35	171	
N(5)-Ir-N(37)	95.4	95.5	93.6(3)		N(31)-Ir-N(38)	88.4	88.2	89.20(18)		88.55	88.4	
N(21)-Ir-N(37)	88.8	88.6	91.4(3)		N(13)-Ir-N(38)	95.6	95.6	95.26(18)		95.57	95.6	
C(28)-Ir-O(44)	172.4	172.4	172.1(3)		C(20)-Ir-O(45)	173.01	172.9	173.41(19)		173	172.9	
C(12)-Ir-O(44)	95.4	95.1	97.8(4)		C(2)-Ir-O(45)	95.06	94.79	94.05(19)		94.92	94.7	
N(5)-Ir-O(44)	88.4	88.2	87.9(3)		N(31)-Ir-O(45)	94.12	94.14	93.98(18)		94.18	94.2	
N(21)-Ir-O(44)	93.9	93.9	95.1(3)		N(13)-Ir-O(45)	88.16	87.97	90.38(17)		88.01	87.8	
N(37)-Ir-O(44)	76.7	76.5	76.4(3)		N(38)-Ir-O(45)	76.98	76.8	76.98(16)		77.11	76.9	

Les analyses WIB confirment ce résultat en montrant que les longueurs de liaison Ir-N_{pico} ont un faible ordre de liaison par rapport à Ir-Nppy et Ir-Nppy' c-à-d un caractère covalent faible. Les liaisons Ir-C sont plus covalentes que les autres liaisons métal-ligands, tandis que les longueurs de liaison Ir-O_{pico} ont des ordres de liaison les plus petits.

III.2.3 Etude des orbitales moléculaires frontières :

La composition des orbitales moléculaires frontières FMO en termes de fragments d'orbitales et leurs énergies des complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** sont données dans le **Tableau 15**, **Tableau 16** et **Tableau 17** respectivement. Les iso-surfaces HOMO et LUMO et leurs niveaux d'énergie des complexes étudiés sont donnés dans le **Figure 62**.

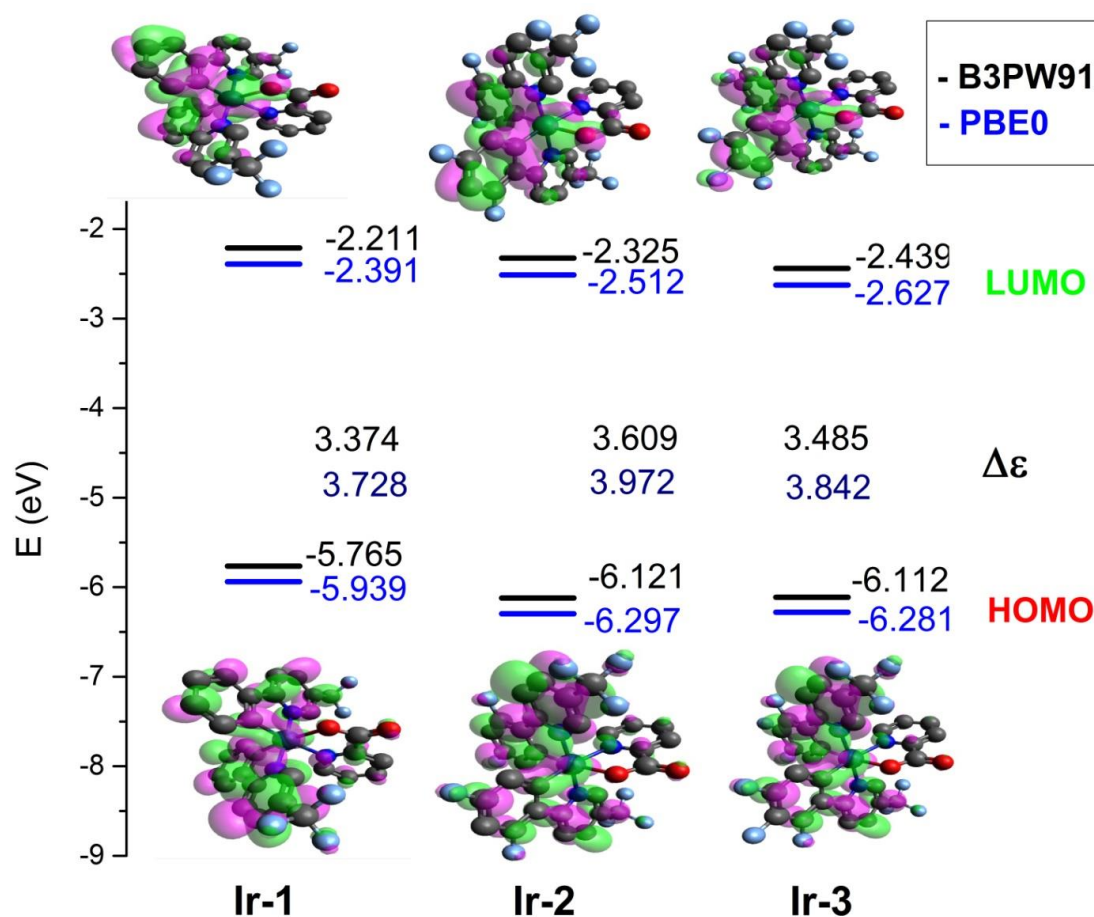


Figure 62 : Gaps énergétiques (eV), niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) calculés avec B3PW91 et PBE0 et leurs iso-surfaces.

Tableau 15 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir1 obtenus avec B3PW91, PBE0 et Exp.

	Exp ^[13]	B3PW91		PBE0	
	ϵ (eV)	ϵ (eV)	Caractère (%)	ϵ (eV)	Caractère (%)
H-4		-6.938	74% π_{ppy1} +18% π_{ppy2}	-7.116	73% π_{ppy1} + 17% π_{ppy2}
H-3		-6.708	47% π_{ppy1} +37% π_{ppy2}	-6.884	37% π_{ppy1} + 31% π_{ppy2} + 26% d_{Ir}
H-2		-6.637	55% d_{Ir} +29% π_{ppy2} +11% π_{ppy1}	-6.831	40% d_{Ir} + 36% π_{ppy2} + 19% π_{ppy1}
H-1		-6.426	59% d_{Ir} +17% π_{ppy1} +16% π_{pico}	-6.640	57% d_{Ir} + 20% π_{ppy1} + 15% π_{pico}
HOMO	-5.570	-5.765	41% d_{Ir} +29% π_{ppy1} +26% π_{ppy2}	-5.939	39% d_{Ir} + 30% π_{ppy1} + 26% π_{ppy2}
$\Delta\epsilon$	2.520	3.374		3.728	
LUMO	-3.050	-2.391	62% π_{ppy2}^* +29% π_{ppy1}^*	-2.211	62% π_{ppy2}^* + 30% π_{ppy1}^*
L+1		-2.304	63% π_{ppy1}^* +32% π_{ppy2}^*	-2.117	63% π_{ppy1}^* + 33% π_{ppy2}^*
L+2		-2.132	92% π_{pico}^*	-1.938	92% π_{pico}^*
L+3		-1.842	42% π_{ppy2}^* +36% π_{ppy1}^* +20% π_{pico}^*	-1.659	41% π_{ppy2}^* + 36% π_{ppy1}^* + 20% π_{pico}^*
L+4		-1.694	51% π_{ppy1}^* +48% π_{ppy2}^*	-1.499	50% π_{ppy2}^* + 50% π_{ppy1}^*
L+5		-1.477	80% π_{pico}^* +11% π_{ppy1}^*	-1.275	79% π_{pico}^* + 12% π_{ppy1}^*
L+6		-0.418	69% π_{ppy2}^* +29% π_{ppy1}^*	-0.208	73% π_{ppy2}^* + 25% π_{ppy1}^*

Les énergies des orbitales moléculaires frontières (FMO) HOMO et LUMO et leurs gaps énergétique des complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** obtenus par les deux fonctionnelles B3pw91, PBE0 et expérimentales sont classées dans le **Tableau 18**.

Tableau 16 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir2 (B3PW91, PBE0 [1] et Exp[20]).

	Exp ^[20]	B3PW91		PBE0	
	ϵ (eV)	ϵ (eV)	Caractère (%)	ϵ (eV)	Caractère (%)
H-4		-7.070	45% π_{ppy2} + 28% π_{ppy1} + 23% d_{Ir}	-7.258	38% π_{ppy2} + 29% d_{Ir} + 29% π_{ppy1}
H-3		-6.952	71% π_{ppy1} + 12% π_{ppy2}	-7.126	68% π_{ppy1} + 16% π_{ppy2} + 15% d_{Ir}
H-2		-6.865	46% π_{ppy2} + 42% d_{Ir}	-7.052	54% π_{ppy2} + 34% d_{Ir}
H-1		-6.656	53% d_{Ir} + 22% π_{ppy1} + 17% π_{pico}	-6.865	49% d_{Ir} + 34% π_{ppy1} + 17% π_{ppy2}
HOMO	-5.830	-6.121	41% d_{Ir} + 28% π_{ppy1} + 25% π_{ppy2}	-6.297	40% d_{Ir} + 29% π_{ppy1} + 29% π_{ppy2}
$\Delta\epsilon$	2.690	3.609		3.972	
LUMO	-3.140	-2.512	66% π_{ppy2}^* + 28% π_{ppy1}^*	-2.325	64% π_{ppy2}^* + 29% π_{ppy1}^*
L+1		-2.442	65% π_{ppy1}^* + 29% π_{ppy2}^*	-2.248	64% π_{ppy1}^* + 31% π_{ppy2}^*
L+2		-2.247	93% π_{pico}^*	-2.053	85% π_{pico}^*
L+3		-1.918	39% π_{ppy2}^* + 36% π_{ppy1}^* + 23% π_{pico}^*	-1.727	38% π_{ppy2}^* + 36% π_{ppy1}^* + 25% π_{pico}^*
L+4		-1.775	50% π_{ppy2}^* + 50% π_{ppy1}^*	-1.573	52% π_{ppy2}^* + 48% π_{ppy1}^*
L+5		-1.563	77% π_{pico}^* + 13% π_{ppy1}^*	-1.357	73% π_{pico}^* + 16% π_{ppy1}^*
L+6		-0.747	60% π_{ppy2}^* + 34% π_{ppy1}^*	-0.526	60% π_{ppy2}^* + 33% π_{ppy1}^*

Les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes **Ir1- Ir3** sont représentées sur la **Figure 63** (PBE0) et la **Figure 64** (B3pw91). HOMO, H-1 et H-2 des trois complexes sont délocalisées dans les ligands π_{ppy} et d_{Ir} . La di- et la tri-fluoruration des ligands ppy n'affecte pas la proportion des deux fragments dans les orbitales moléculaires mentionnées. Les orbitales inoccupées de **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** sont délocalisées sur les orbitales π_{ppy}^* sauf L+2 et L+5 qui sont délocalisées dans la fraction pyridyl du ligand picolinate. Comme le montre la **Figure 62**.

Tableau 17 : Énergies et caractères (>10%) des orbitales moléculaires frontières sélectionnées du complexe Ir₃(B3PW91, PBE0 et Exp).

	Exp ^[20]	B3PW91		PBE0	
	ε (eV)	ε (eV)	Caractère (%)	ε (eV)	Caractère (%)
H-4		-7.211	72% π _{ppy1} + 19% π _{ppy2}	-7.387	70% π _{ppy1} + 17% π _{ppy2}
H-3		-6.998	46% d _{Ir} + 26% π _{ppy2} + 20% π _{ppy1}	-7.196	52% d _{Ir} + 28% π _{ppy2} + 13% π _{ppy1}
H-2		-6.961	42% π _{ppy2} + 36% π _{ppy1} + 18% d _{Ir}	-7.127	43% π _{ppy2} + 43% π _{ppy1} + 10% d _{Ir}
H-1		-6.742	57% d _{Ir} + 19% π _{pico} + 17% π _{ppy1}	-6.954	55% d _{Ir} + 20% π _{ppy1} + 18% π _{pico}
HOMO	-5.770	-6.112	39% d _{Ir} + 29% π _{ppy1} + 26% π _{ppy2}	-6.281	38% d _{Ir} + 30% π _{ppy1} + 27% π _{ppy2}
Δε	2.620	3.485		3.842	
LUMO	-3.150	-2.627	64% π _{ppy2} [*] + 31% π _{ppy1} [*]	-2.439	63% π _{ppy2} [*] + 32% π _{ppy1} [*]
L+1		-2.552	64% π _{ppy1} [*] + 32% π _{ppy2} [*]	-2.359	62% π _{ppy1} [*] + 33% π _{ppy2} [*]
L+2		-2.288	94% π _{pico} [*]	-2.091	94% π _{pico} [*]
L+3		-1.998	46% π _{ppy2} [*] + 33% π _{ppy1} [*] + 19% π _{pico} [*]	-1.805	45% π _{ppy2} [*] + 33% π _{ppy1} [*] + 20% π _{pico} [*]
L+4		-1.860	54% π _{ppy1} [*] + 45% π _{ppy2} [*]	-1.657	53% π _{ppy1} [*] + 46% π _{ppy2} [*]
L+5		-1.609	81% π _{pico} [*] + 17% π _{ppy1} [*]	-1.402	80% π _{pico} [*] + 12% π _{ppy1} [*]
L+6		-0.728	65% π _{ppy2} [*] + 35% π _{ppy1} [*]	-0.491	67% π _{ppy2} [*] + 33% π _{ppy1} [*]

Tableau 18 : Les énergies HOMO et LUMO, et gaps des complexes Ir1, Ir2, Ir3 avec B3PW91, PBE0 et EXP.

Complexe	Ir1			Ir2			Ir3		
	B3PW91	PBE0	Exp	B3PW91	PBE0	Exp	B3PW91	PBE0	Exp
HOMO	-5.765	-5.939	-5.570	-6.121	-6.297	-5.83	-6.112	-6.281	-5.77
LUMO	-2.391	-2.211	-3.050	-2.512	-2.325	-3.14	-2.627	-2.439	-3.15
$\Delta\epsilon$	3.374	3.728	2.520	3.609	3.972	2.690	3.485	3.842	2.620

la fluoruration des deux cycles phényle de ppy en positions 2-, 4- (**Ir2**) et en positions 2-,3- et 4- (**Ir3**) abaissent les énergies HOMO du complexe ppy non fluoré (**Ir1**) en raison du caractère attracteur d'électrons des atomes de fluor. L'ajout du troisième fluor en position 3- (**Ir3**) a légèrement augmenté le HOMO de **Ir2**, ceci est principalement causé par le fort effet donneur de l'atome de fluor en position 3- qui augmente la densité électronique de la fraction phényle et une augmentation résultante dans le niveau d'énergie HOMO en raison de la conjugaison. Les mêmes effets ont été observés avec HOMO des complexes étudiés estimés à partir des potentiels d'oxydation sur voltamétrie cyclique [20]. Pour les LUMO, la di- et la tri-fluoruration diminuent légèrement l'énergie LUMO de **Ir1**. Les écarts énergétiques des trois complexes sont classés par ordre décroissant **Ir2** (3,609 eV) > **Ir3** (3,485 eV) > **Ir1** (3,374 eV) dans le même ordre de mesure expérimentale (**Figure 62**).

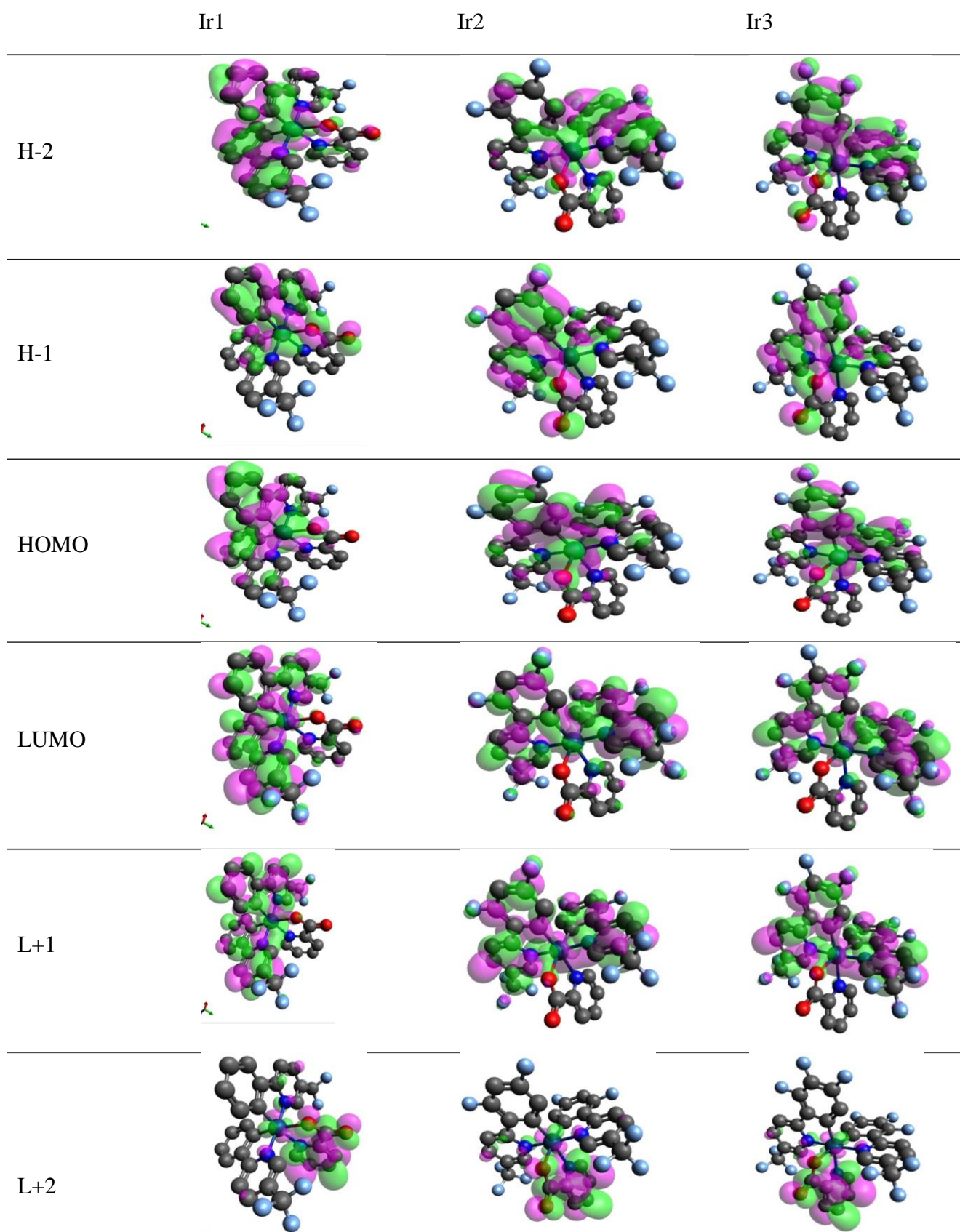


Figure 63 : les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir 1- Ir3 (PBE0).

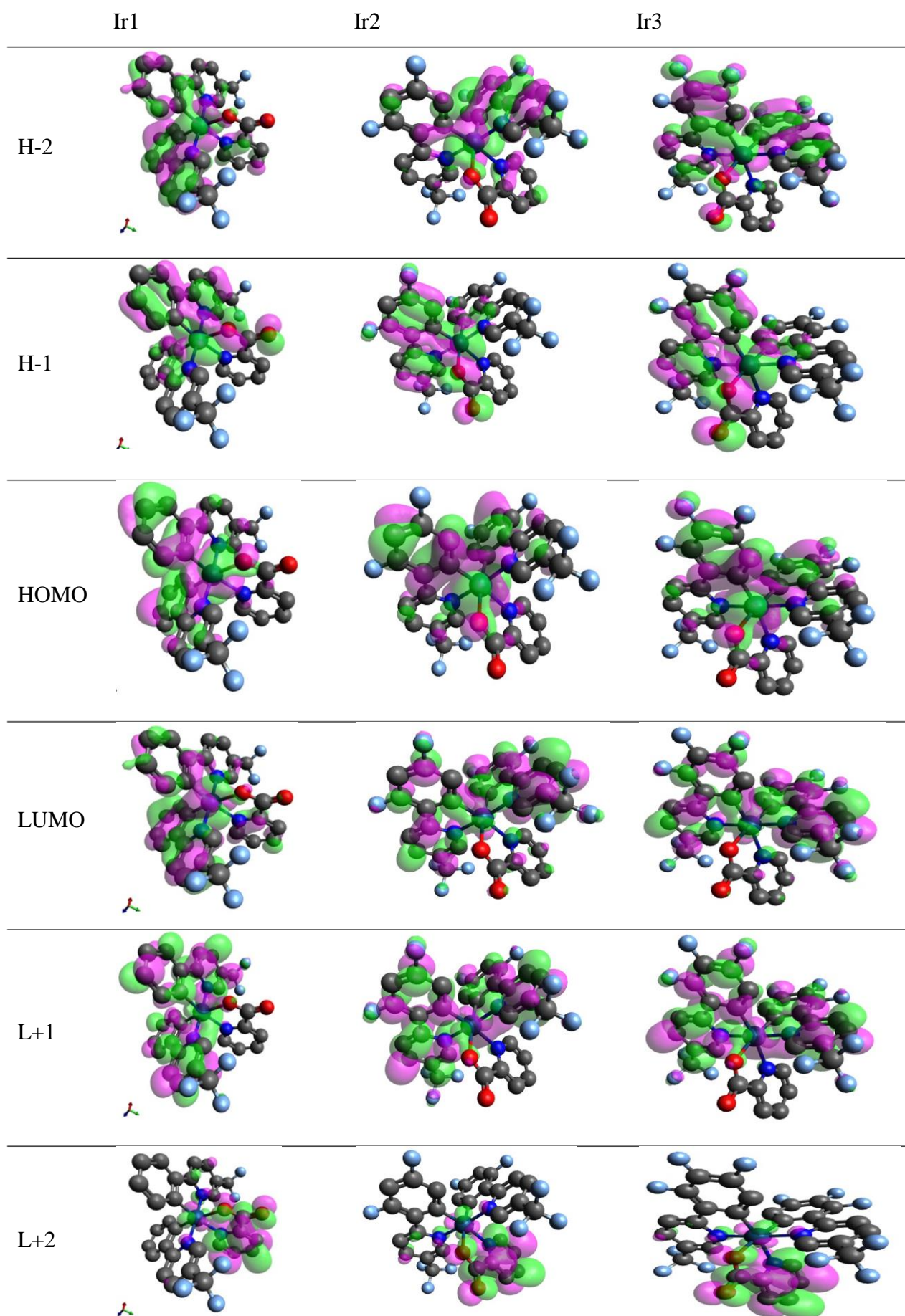


Figure 64 : les iso-surfaces des orbitales frontières des complexes Ir 1- Ir 3 (B3PW91).

la deuxième fonctionnel PBE0 donne presque les mêmes résultats que ceux de la fonctionnel B3pw91 sur le plan distribution des charge et même les énergies orbitélaies avec plus de précision pour la fonctionnelle B3PW91.

III.2.4 Etude TD-DFT du complexe Ir1 , Ir2 , Ir3

III.2.4.1 Spectres d'absorption :

Les états excités singulet les plus bas des trois complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** ont été étudiés par la méthode TD-DFT avec les deux fonctionnelles PBE0 et B3PW91 dans CH₂Cl₂ avec le même ensemble de fonctionnelle et de base utilisée pour les calculs d'optimisation.

Les spectres d'absorption simulés et expérimentaux sont représentés sur la **Figure 65**. Longueurs d'onde, les forces de l'oscillateur et les caractères des absorptions sélectionnées ($f > 0,2$) sont donnés dans le **Tableau 19**.

Tableau 19: Longueurs d'onde (λ_{cal}), forces d'oscillateur et caractère des états excités singulet sélectionnés calculés avec B3PW91 dans CH_2Cl_2 . Les longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}).

	λ (nm)	f	Transitions	Character	Exp ^[20]
Ir1					
S ₁	467	0.07	HOMO→LUMO (97%)	MLCT/LLCT	468(0.07) 413(0.06)
S ₂	301	0.16	H-5→LUMO (13%) H-4→L+1 (23%)	LLCT	316(0.28)
S ₃	290	0.11	H-4→L+2 (29%) H-3→L+3 (34%) H-2→L+4 (15%)	LLCT	
S ₄	287	0.13	H-3→L+3 (17%) H-2→L+3 (12%) H-2→L+4 (22%)	LLCT/MLCT	
S ₅	280	0.10	H-3→L+4 (67%)	LLCT	
S ₆	277	0.15	H-2→L+5 (63%)	LLCT/MLCT	
S ₇	267	0.28	HOMO→L+6 (76%)	LLCT/MLCT	267(0.79)
Ir2					
S ₁	433	0.07	HOMO→LUMO (96%)	MLCT/LLCT	438(0.06) 395(0.08)
S ₂	311	0.13	H-4→LUMO (63%)	LLCT	313(0.35)
S ₃	293	0.12	H-3→L+2 (38%) H-1→L+4 (27%)	LLCT/MLCT	
S ₄	290	0.11	H-2→L+3 (57%)	LLCT/MLCT	
S ₅	279	0.16	H-2→L+4 (55%)	LLCT/MLCT	
S ₆	269	0.10	H-2→L+5 (69%)	LLCT/MLCT	
S ₇	265	0.22	H-5→L+3 (15%) H-4→L+4 (16%) HOMO→L+6 (50%)	LLCT/MLCT	266(0.84)
Ir3					
S ₁	449	0.07	HOMO→LUMO (97%)	MLCT/LLCT	450(0.03) 401(0.03)

S_2	307	0.07	H-4→LUMO (58%) H-1→L+4 (19%)	LLCT	
S_3	293	0.15	H-1→L+4 (29%)	MLCT/LLCT	296(0.22)
S_4	289	0.11	H-3→L+3 (42%) H-2→L+3 (17%)	MLCT/LLCT	
S_5	278	0.14	H-3→L+4 (35%) H-2→L+3 (16%)	MLCT/LLCT	
S_6	266	0.10	H-4→L+3 (35%) H-3→L+5 (16%) HOMO→L+6 (22%)	MLCT/LLCT	
S_7	264	0.20	H-4→L+3 (45%) HOMO→L+6 (32%)	MLCT/LLCT	260(0.29)

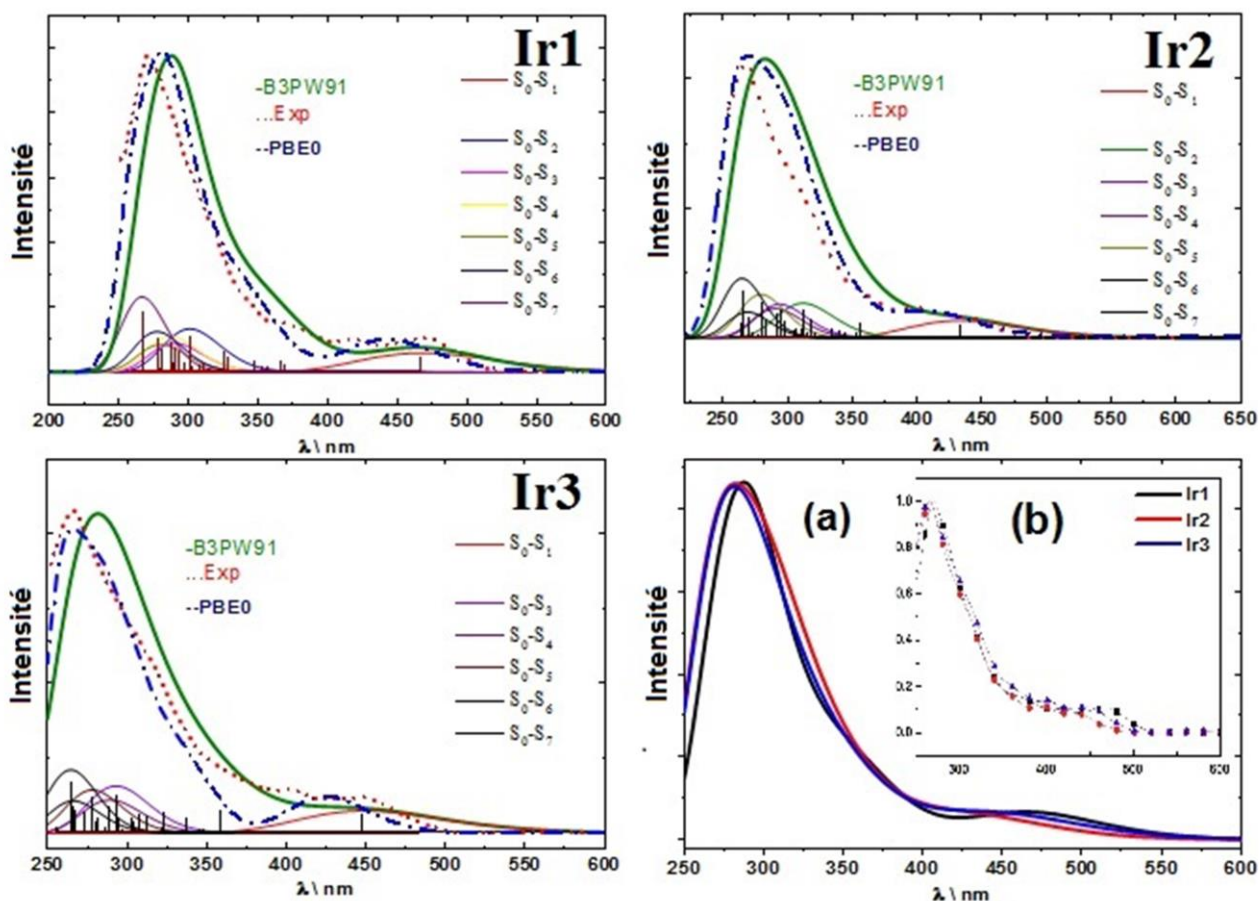


Figure 65: Spectres d'absorption simulés et expérimentaux de Ir1, Ir2 et Ir3. Spectres simulés avec (B3PW91 et PBE0) superposés en (a). Spectres expérimentaux superposés en (b). Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [20].

Comme le montre la **Figure 65**, les spectres simulés et expérimentaux ont une courbe similaire. En effet, ils contiennent à la fois une bande faible dans le visible et une bande intense dans la région ultraviolet. Pour attribuer les bandes observées, nous avons étudié la contribution de l'absorption individuelle (S_0-S_n) aux deux bandes simulées avec la fonctionnel B3PW91. Pour les trois complexes, la bande faible n'est apportée "que" par les absorptions S_0-S_1 qui correspondent aux transitions HOMO-LUMO (avec une intensité de l'oscillateur $f=0.7$). Ces absorptions se produisent à partir de dIr et les orbitales π_{ppy} vers les orbitales π_{ppy}^* et correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT. Évidemment, cette absorption est attribuée à la bande faible observée au-dessus de 430 nm.

La bande intense simulée à 280 nm est contribué avec six absorptions calculées à moins de 415 nm. Comme ces absorptions sont formées par de multiples paires trou-électron avec des contributions non négligeables, nous les avons analysées dans le terme des orbitales naturelles de transition (NTO) (**Figure 66**). Les analyses du NTO montrent que les six absorptions sont caractérisées par un caractère LLCT dominant.

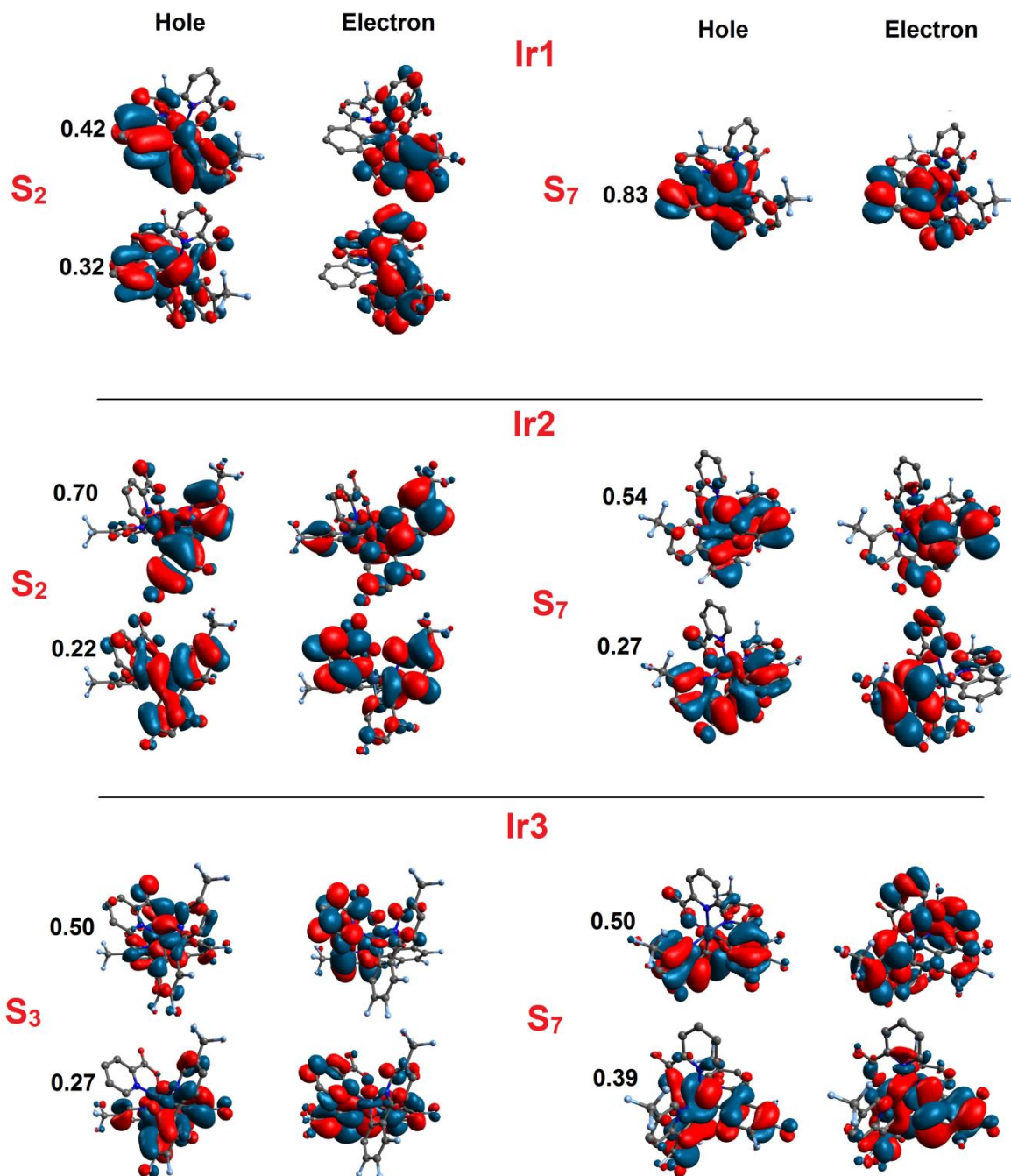


Figure 66: Visualisation des paires NTO sélectionnées obtenues avec UB3PW9.

Les absorptions S₀–S₂ calculées vers ~310 nm avec des forces d'oscillateur significatives peuvent être attribuées à l'absorption enregistrée à 316 nm (**Ir1**), 313 nm (**Ir2**) et 296 nm (**Ir3**). Cette absorption est composée de deux paires trou-électron qui se produisent "les deux" des orbitales π_{ppy} au π_{ppy}^* . L'absorption la plus intense (S₀–S₇) est calculée à 267 nm (f=0,28), 265 nm (f=0,22) et 264 nm (f=0,20) pour les complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3**

respectivement. Pour les trois complexes, cette absorption correspond principalement à la transition HOMO—L+6.

Comme les HOMOs sont apportés par une grande proportion d'orbitales d_{metal} et π_{ppy} , et que les LUMOs sont principalement localisés sur les fragments ppy, les absorptions $S_0—S_7$ correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT. Cette absorption ($S_0—S_7$) est le principal contributeur à la bande simulée dans la région UV et peut être attribuée à la bande intense observée dans cette région. Cependant, les absorptions $S_0—S_n$ ($n=3,4,5$ et 6) avec des forces d'oscillateurs significatives ($f > 0,1$) sont également impliquées dans la formation de la bande intense. Concernant les effets de la di- et tri-fluoruration des cycles ppy phényle, les résultats expérimentaux et théoriques concordent en montrant qu'**Ir2** et **Ir3** décalent le spectre **Ir1** vers le bleu. Ceci est dû au caractère électro-attracteur des atomes de fluor qui augmente les écarts énergétiques des complexes étudiés et conduit donc à un décalage hypsochrome.

Les deux fonctionnelles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, la fonctionnelle PBE0 décale le spectre obtenue avec B3PW91 vers le rouge.

III.2.5 Propriétés de l'état excité du premier triplet

Les structures T_1 des complexes **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** ont été optimisées par UB3PW91 et UPBE0, et ont été vérifiées comme étant un véritable minimum global avec des calculs de fréquence. Le **Tableau 20** montre une comparaison entre les longueurs de liaison sélectionnées de S_0 et T_1 des complexes étudiés. Les géométries S_0 et T_1 ont été superposées pour montrer plus clairement la différence entre elles (**Figure 67** et **Figure 68**).

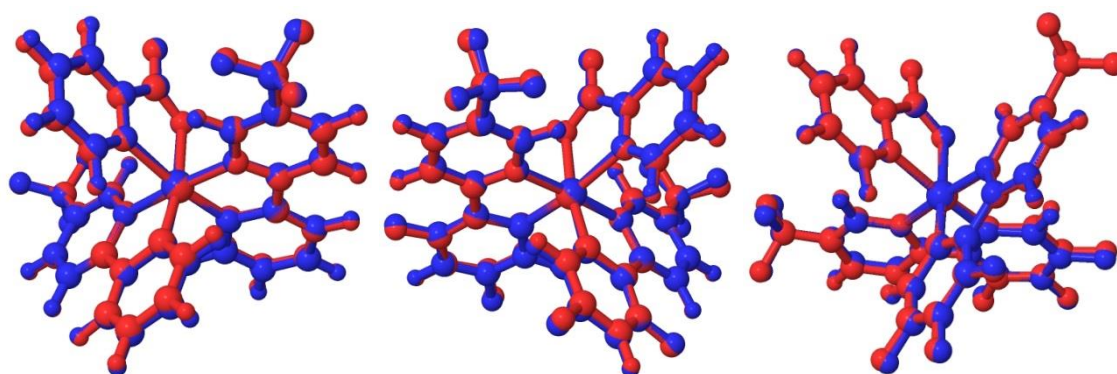


Figure 67: Géométries superposées S_0 et T_1 (UB3PW91) des complexes **Ir1** (gauche), **Ir2** (milieu) et **Ir3** (droite).

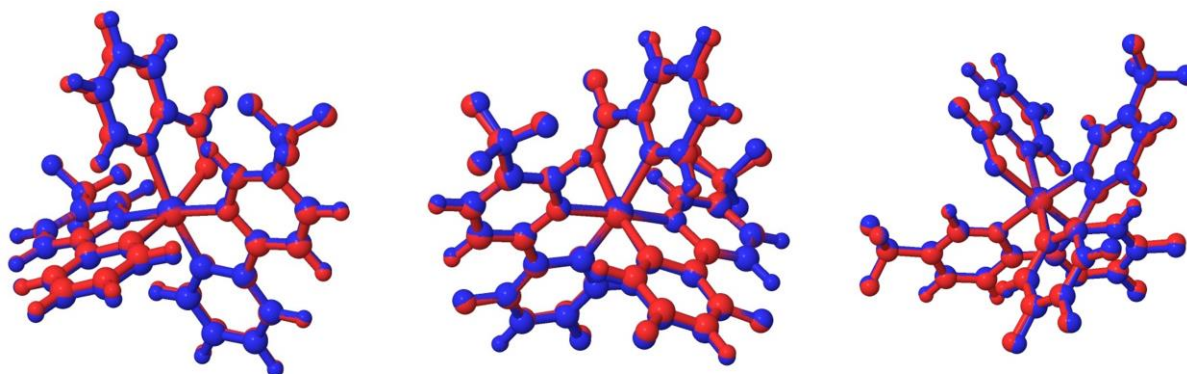


Figure 68: Géométries superposées S_0 et T_1 (UPBE0) des complexes Ir1 (gauche), Ir2 (milieu) et Ir3 (droite).

Comme le montre le **Tableau 20**, les longueurs de liaison métal-ligand et les longueurs de liaison intra-ligand sont classées par ordre décroissant de $|T_1 - S_0|$. Autour du métal, la liaison Ir- N_{pico} de T_1 est la liaison la plus modifiée par rapport à S_0 , qui augmente considérablement d'environ $\sim 0,04$ Å. Les deux distances Ir- C_{phe} et Ir- O_{pico} décroissent avec des valeurs non négligeables (**Tableau 20**).

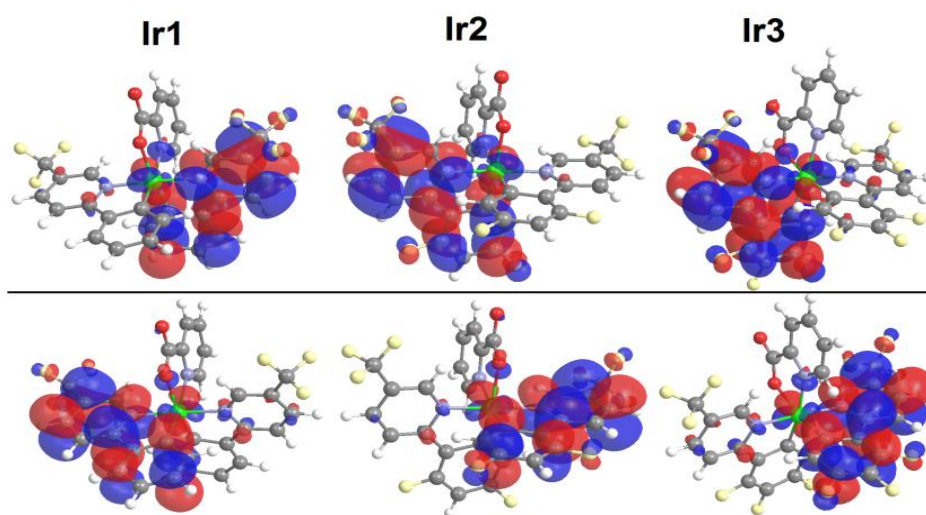


Figure 69: Les paires NTO du T_1 optimisés avec B3PW91. Le trou (en haut), l'électron (en bas).

Tableau 20: Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) de S_0 et T_1 des complexes étudiés calculées avec B3PW91. Entre parenthèse la différence entre S_0 et T_1 .

Ir1				Ir2				Ir3					
	S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	Exp ^[20]		S_0	T_1	$ T_1-S_0 $	Exp ^[20]		S_0	T_1	$ T_1-S_0 $
Ir-N _{pico}	2.161	2.207	0.046	2.144	Ir-N _{pico}	2.156	2.196	0.04	2.144	Ir-N _{pico}	2.152	2.186	0.034
Ir-C _{phe}	1.985	1.958	0.027	1.976	Ir-O _{pico}	2.154	2.128	0.026	2.144	Ir-C _{phe}	1.995	1.957	0.038
Ir-O _{pico}	2.168	2.141	0.027	2.160	Ir-C _{phe}	1.982	1.959	0.023	1.985	Ir-N _{py}	2.033	2.049	0.016
Ir-C _{phe}	1.996	1.979	0.017	2.009	Ir-N _{py}	2.043	2.059	0.016	2.050	Ir-O _{pico}	2.15	2.137	0.013
Ir-N _{py}	2.044	2.06	0.016	2.010	Ir-C _{phe}	1.994	1.979	0.015	2.006	Ir-N _{py'}	2.044	2.032	0.012
Ir-N _{py'}	2.033	2.028	0.005	2.034	Ir-N _{py'}	2.033	2.024	0.009	2.029	Ir-C _{phe}	1.984	1.977	0.007
N _{py} -C	1.368	1.408	0.04		N _{py} -C	1.371	1.415	0.044		N _{py} -C	1.371	1.414	0.043
(C=C) _{py}	1.404	1.438	0.034		(C=C) _{py}	1.402	1.437	0.035		(C=C) _{phe}	1.427	1.467	0.04
(C=C) _{py}	1.427	1.46	0.033		C-C	1.458	1.424	0.034		C-C	1.459	1.421	0.038
C-C	1.458	1.425	0.033		(C=C) _{phe}	1.433	1.464	0.031		(C=C) _{py}	1.4	1.434	0.034
C-CF ₃	1.505	1.487	0.018		C-CF ₃	1.506	1.489	0.017		(C=C) _{phe}	1.398	1.419	0.021
(C=C) _{py}	1.405	1.419	0.014		(C=C) _{phe}	1.396	1.411	0.015		(C=C) _{py}	1.406	1.423	0.017
(C=C) _{phe}	1.405	1.418	0.013		(C=C) _{py}	1.407	1.422	0.015		C-CF ₃	1.506	1.49	0.016
C-F	1.352	1.364	0.012		(C=C) _{phe}	1.406	1.419	0.013		(C=C) _{py}	1.387	1.375	0.012
(C=C) _{phe}	1.408	1.419	0.011		(C=C) _{py}	1.388	1.376	0.012		C-F	1.349	1.361	0.012
(C=C) _{py}	1.386	1.375	0.011		C-F	1.35	1.361	0.011		(C=C) _{phe}	1.387	1.374	0.013

(C=C)_{py} longueurs de liaison du cycle pyridyle (liaisons de couleur violette, figure 1).

(C=C)_{phe} longueurs de liaison du cycle phényle (liaisons de couleur orange, figure 1).

C-C longueur de la liaison entre le phényle et le pyridyle (liaisons de couleur noire, Figure1).

Pour les autres longueurs de liaison métal-ligand, Ir-N_{py} et Ir-N_{py'} diminuent en passant de S_0 à T_1 . Pour les liaisons intra-ligand, (N-C)_{py}, (C=C)_{py} et (C=C)_{phe}, et C-C sont les longueurs de liaison les plus affectées, les trois premières liaisons augmentent tandis que C-C diminue. Les orbitales naturelles occupées individuellement (SONO) des premiers états excités par triplet ont été étudiées avec B3PW91 "sans restriction" (**Figure 69**). Les analyses SONO montrent que les états T_1 des complexes étudiés correspondent principalement au caractère ³LLCT.

La fonctionnelle PBE0 donne des résultats presque similaires à celles obtenue avec la fonctionnelle B3PW91 qui sont tous les deux en bon accord avec les résultats expérimentaux,

avec plus de précision pour la fonctionnelle B3PW91 par rapport à celles obtenue avec la fonctionnelle PBE0.

III.2.6 Les propriétés de phosphorescence :

Les longueurs d'onde de phosphorescence (λ_{\max}) des trois complexes calculées avec les deux fonctionnelles avec méthodes $\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$ et $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$ sont données dans le **Tableau 21** avec les longueurs d'onde de phosphorescence 0-0 (ZPVE). La méthode verticale décale le λ_{\max} enregistré des trois complexes vers le bleu d'environ 46 à 50 nm. Alors que $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$, est plus précis et donne un λ_{\max} calculé très proche des données expérimentales, avec une petite erreur d'environ 12 nm (**Ir1**), 1 nm (**Ir2**) et 1 nm (**Ir3**). Contrairement aux deux procédures ΔSCF , les corrections ZPVE (0-0) décalent vers le rouge λ_{\max} observée. Les structures géométriques S_0 et T_1 étant proches, le couplage vibronique a été pris en compte pour simuler les spectres d'émission. Les spectres de phosphorescence des trois complexes ont été simulés par la méthode AH selon l'approximation de Franck-Condon (FC) (**Figure 70** et **Figure 71**). Pour tous les spectres, des progressions de spectre suffisantes ont été obtenues, 91 % (**Ir1**), 96 % (**Ir2**) et 94 % (**Ir3**). Les modes normaux les plus bas ont été supprimés pour corriger l'erreur liée au petit facteur de Franck-Condon. Comme le montre la **Figure 70**, les spectres simulés des complexes étudiés reproduisent les spectres expérimentaux correspondants. En effet, une bande intense est simulée/observée dans la région verte de tous les spectres des complexes. Pour le complexe **Ir1**, le spectre simulé et expérimental se superposent parfaitement. Pour **Ir2** et **Ir3**, la méthode AH décale légèrement vers le rouge λ_{\max} expérimental (**Tableau 21**).

Tableau 21: Les longueurs d'onde de phosphorescence calculées (B3PW91) et expérimentales (λ_{\max}) des complexes étudiés.

	Vertical	Adiabatic			Exp ^[20]
	$\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$	$\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$	0-0	AH	
Ir1	600 (66)	546 (12)	526 (8)	541	534
Ir2	543 (46)	496 (01)	479 (18)	508	497
Ir3	563 (50)	514 (01)	495 (21)	534	513

Tableau 22: Modes normaux vibrationnels (cm^{-1}) sélectionnés de Ir1, Ir2 et Ir3 (avec de grands vecteurs de décalage).

Ir1			Ir2			Ir3		
Modes	S₀	T₁	Modes	S₀	T₁	Modes	S₀	T₁
1	14	17	1	16	17	1	6	16
3	21	22	4	23	25	4	22	23
5	32	33	10	48	47	39	305	291
6	36	37	25	211	204	41	321	314
7	42	41	38	324	324	45	373	373
16	146	145	46	415	412	47	411	390
23	205	202						
25	223	208						
37	403	402						

La fluoration induit un décalage vers le bleu des maxima de l'ordre de **Ir2** (479 nm), **Ir3** (495 nm) par rapport à **Ir1** (526 nm). Expérimentalement, le même ordre de décalage hypsochrome a été enregistré **Ir1** (537 nm), **Ir3** (518 nm), **Ir2** (499 nm). Comme le montre la **Figure 70**, les maximums de bande ne correspondent pas à la transition 0-0 mais à plusieurs modes vibrationnels. Pour identifier les principaux modes normaux contribuant à la bande intense, le vecteur de décalage qui correspond au gradient de l'état final projeté sur les modes normaux de l'état initial a été étudié (**Figure 72** et **Figure 76**).

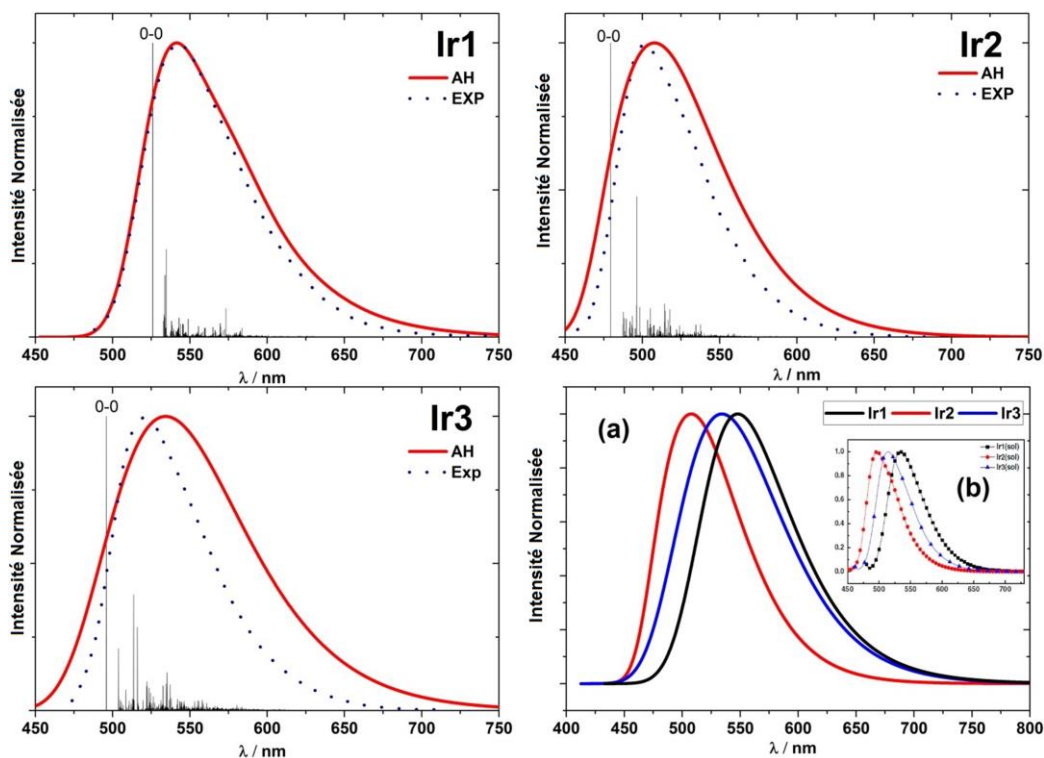


Figure 70: Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés. Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [20]. Spectres simulés superposés (B3PW91), (a), spectres expérimentaux superposés (b).

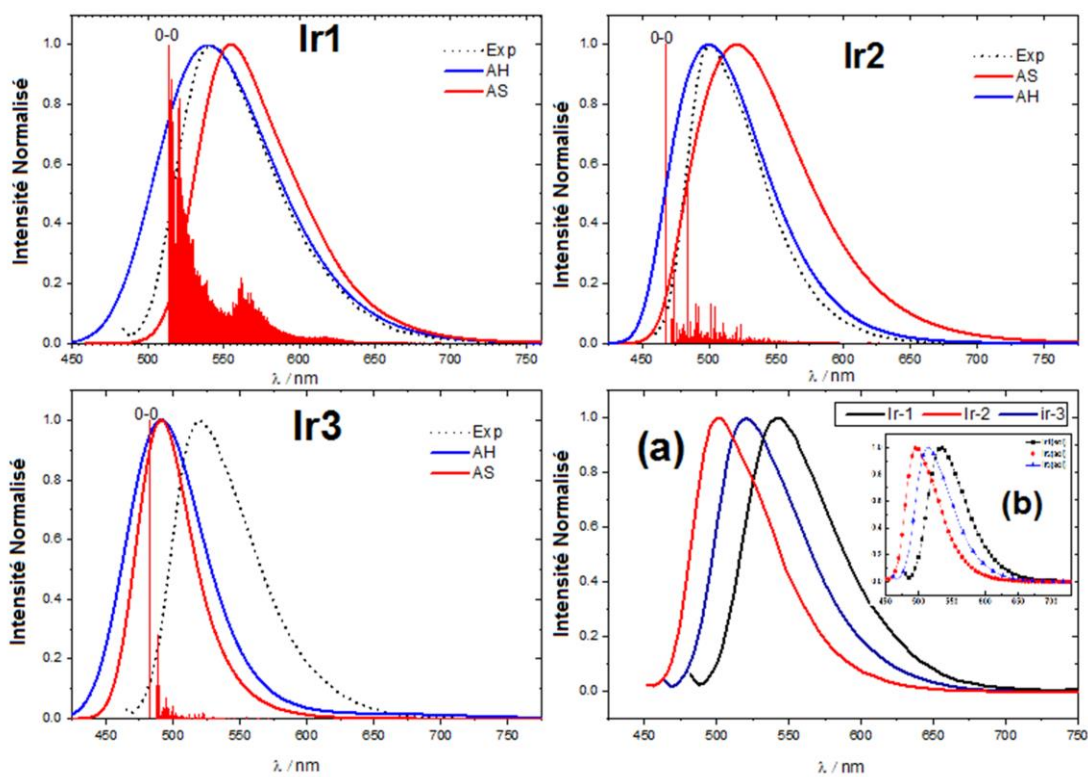


Figure 71: Spectres de phosphorescence simulés et expérimentaux des complexes étudiés. Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [20]. Spectres simulés superposés (a) (PBE0), spectres expérimentaux superposés (b).

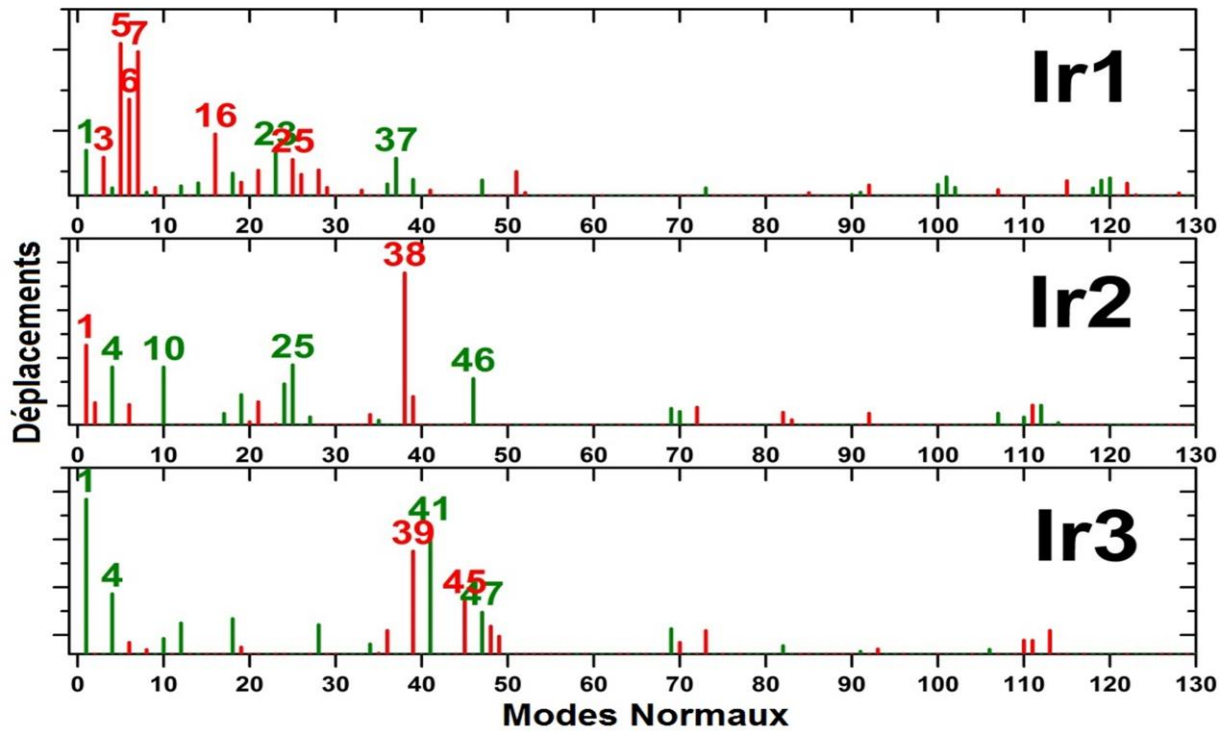


Figure 72: Vecteurs de décalage des complexes étudiés, calculées avec B3PW91.

Les modes normaux avec les plus grands vecteurs de décalage des **Ir1**, **Ir2** et **Ir3** sont rapportés dans le **Tableau 22** et représentés sur la **Figure 73**, **Figure 74** et **Figure 75** respectivement.

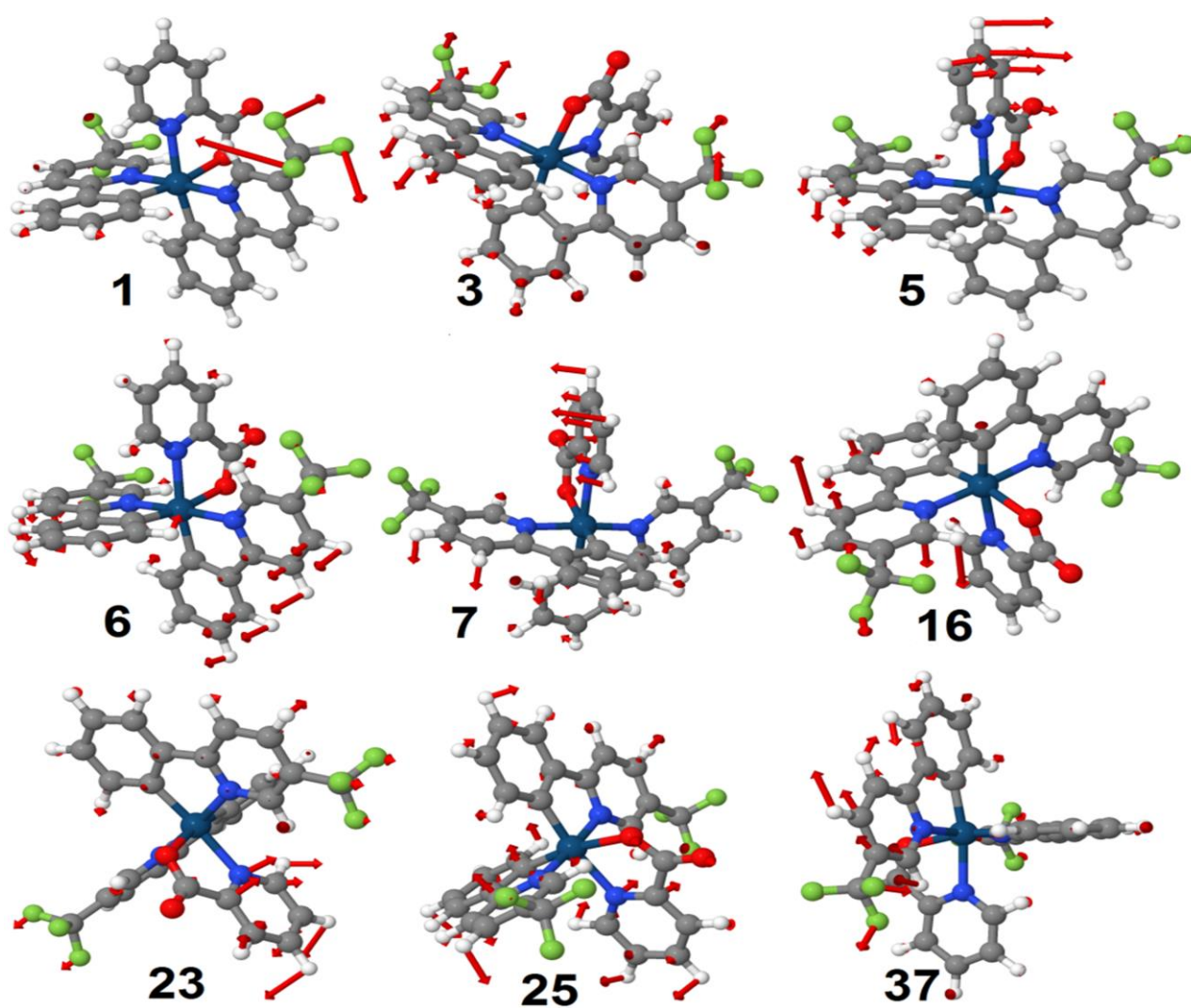


Figure 73: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir1 (B3PW91).

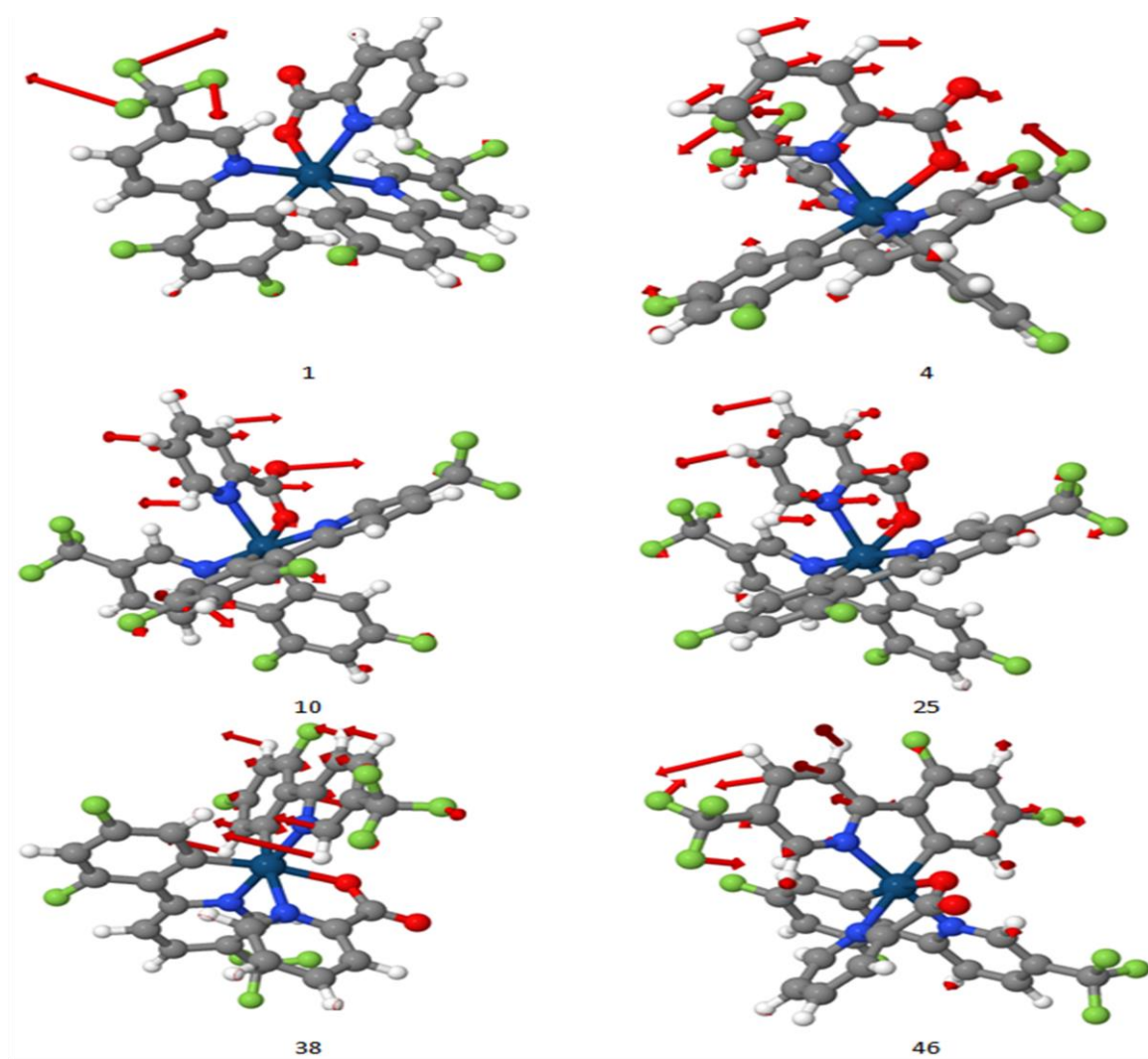


Figure 74: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir2 (B3PW91).

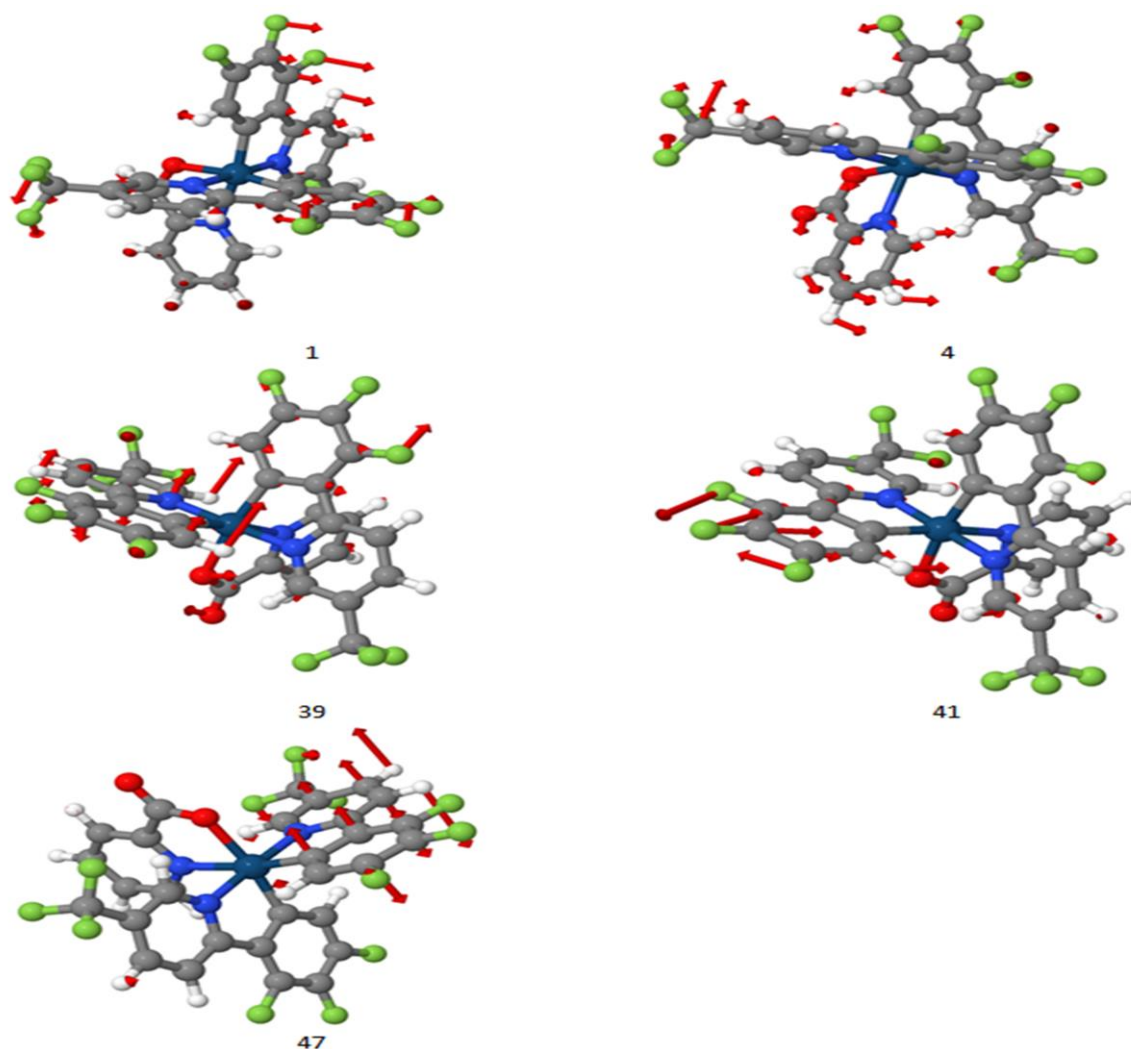


Figure 75: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir3 (B3PW91).

Pour **Ir1**, un ensemble de cinq modes normaux (1, 3, 5, 6 et 7) calculés à moins de 50 cm^{-1} et caractérisés par un grand vecteur de décalage, contribuent à la bande intense. Le mode normal 1 correspond à la *rotation* du groupe $-\text{CF}_3$. Les modes normaux 3 et 6 correspondent à *wagging* des liaisons C-H des cycles ppy phényle. Les modes 5 et 7 dominent le vecteur de

décalage et correspondent à *wagging* de C-H des cycles phényle de ppy et du cycle pyridine du picolinate. Les modes 23 et 25 calculés à 205 et 223 cm^{-1} sont affectés à la vibration hors plan du picolinate, provoquée par le *rocking* de l'angle C-N-C du cycle pyridine et *stretching* de la longueur de la liaison Ir-Npy. Le mode 27 avec un vecteur de décalage non négligeable correspond principalement à *in-plane bending* du ligand picolinate accompagnée de *stretching* de la liaison Ir-N. Pour les complexes **Ir2**, les modes 1, 4, 10, 25, 38 et 46 ont le vecteur de décalage le plus fort et sont les principaux contributeurs à la bande intense. Le mode 38 qui domine le vecteur de décalage est attribué à la *out-of-plan bending* du ligand ppy induisant une torsion de l'angle N-Ir-C. Le mode 1 correspond à la rotation du groupe -CF₃ ; les modes 4, 10 et 25 correspondent principalement à une *bending* dans le plan du ligand picolinate accompagnée d'une torsion de l'angle N-Ir-O. Pour le complexe **Ir3**, la bande intense est principalement apportée par les modes normaux 1, 4, 39, 41, 45 et 47 qui dominent le vecteur de décalage.

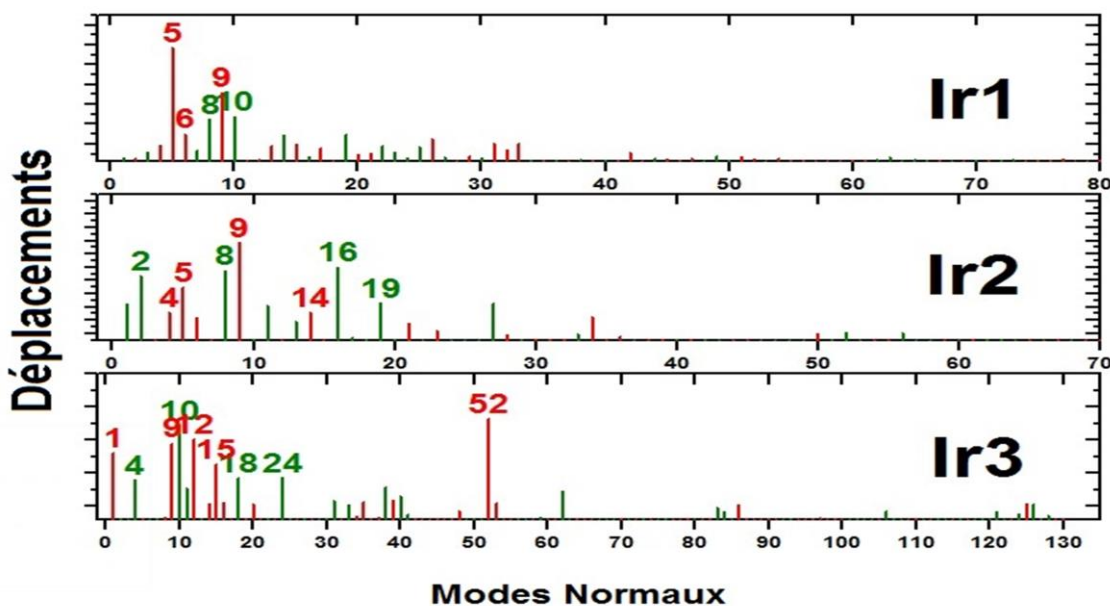


Figure 76: Les vecteurs de décalage des complexes étudiés, calculés avec UPBE0.

Le mode 1 de T₁ calculé à 16 cm^{-1} correspond au *rocking* de -CF₃ et à la *bending* des liaisons C-F du cycle phényle ppy. Le mode 41 calculé à 321 cm^{-1} (T₁) qui a le deuxième déplacement de vecteur de décalage le plus important (après le mode 1) a un vecteur de décalage significatif est attribué à la *in-plane bending* de l'anneau phényle ppy et au *scissoring* de l'Angle N-Ir-C.

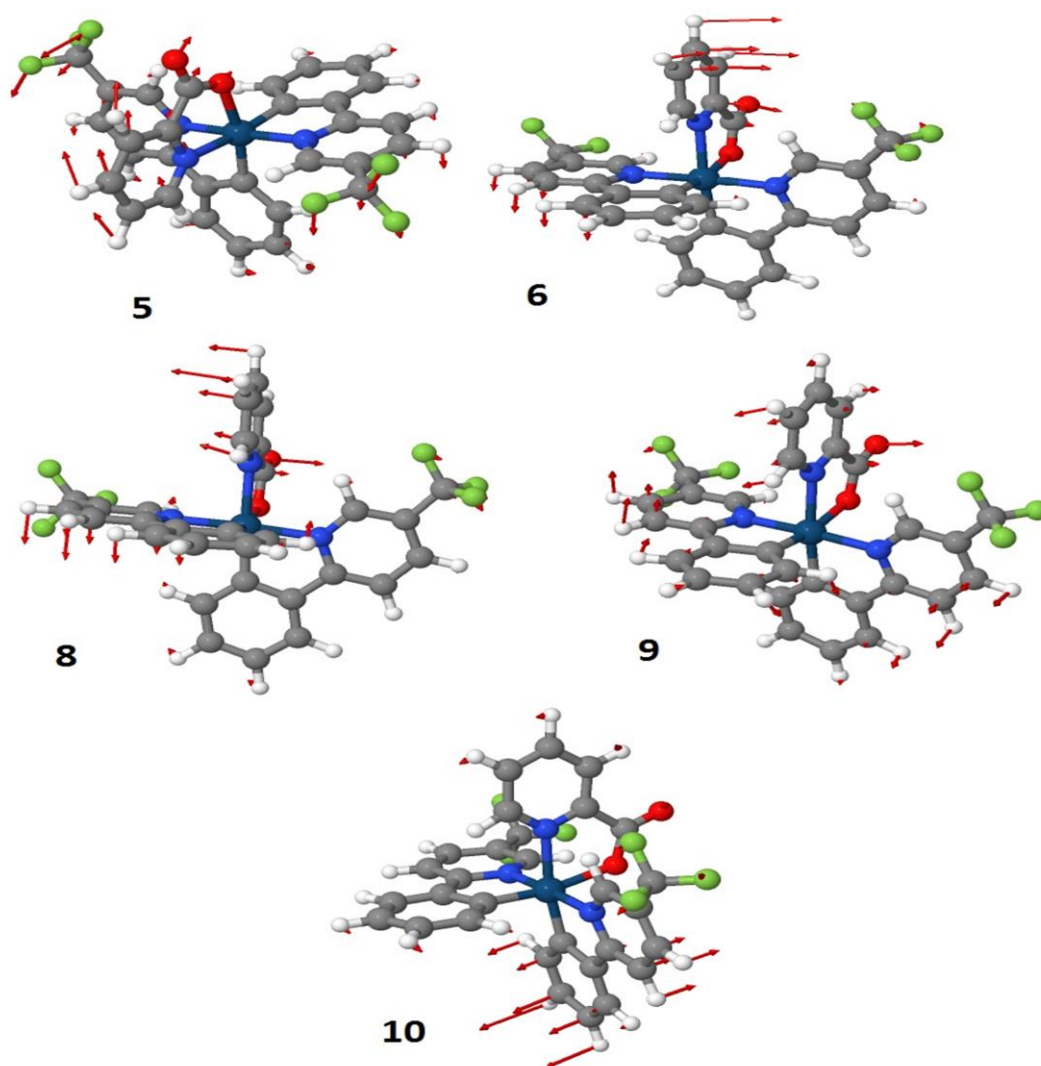


Figure 77: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir1 UPBE0.

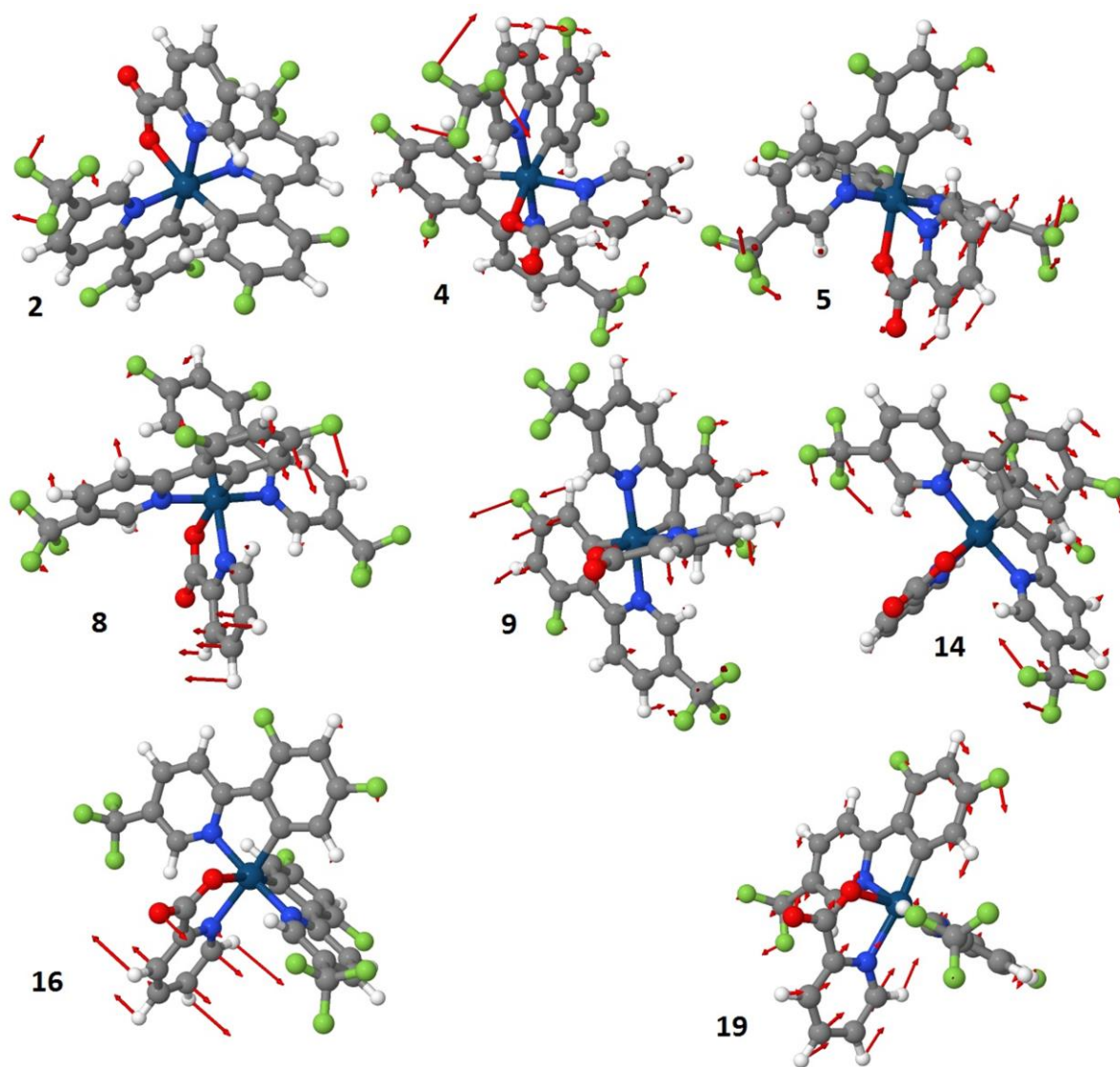


Figure 78: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir2 UPBE0.

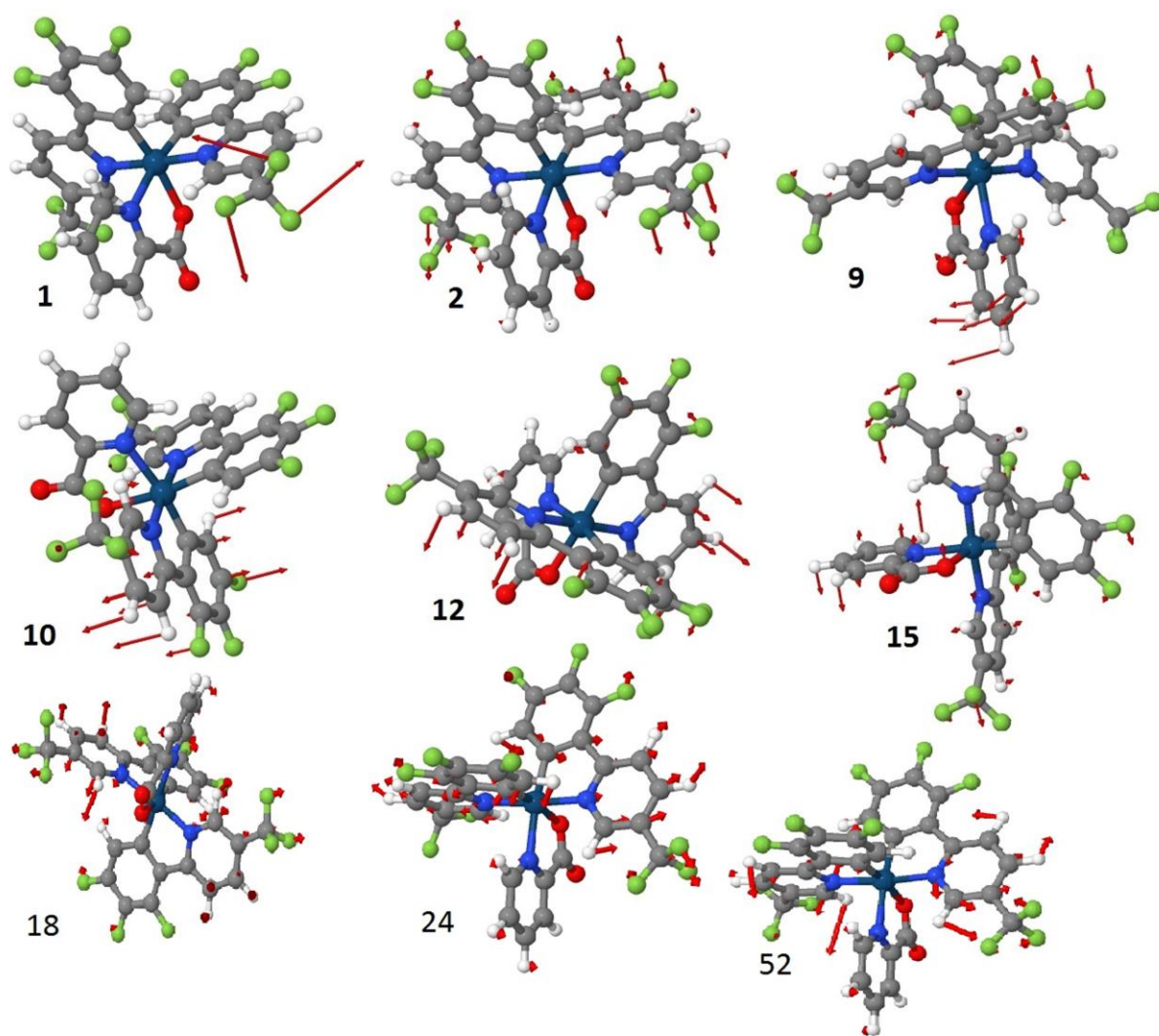


Figure 79: Modes normaux sélectionnés du complexe Ir₃ UPBE0.

Références :

- [1] Naoui M, Brahim H and Guendouzi A , Theoretical investigation on green emitting heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes with fluorinated 2-phenylpyridine ligands. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 398 (2020) 112624.
- [2] Becke A D, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [3] Perdew J P, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* 33 (1986) 8822-8824.
- [4] Perdew J P, Burke K and Wang Y, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* 54 (1996) 16533-16539.
- [5] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [6] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [7] Belaidi H, Belaidi S, Katan C, Latouche C and Boucekkine A, Vibronic coupling to simulate the phosphorescence spectra of Ir(III)-based OLED systems: TD-DFT results meet experimental data. *J Mol Model* 22 (2016)
- [8] Latouche C, Palazzetti F, Skouteris D and Barone V, High-Accuracy Vibrational Computations for Transition-Metal Complexes Including Anharmonic Corrections: Ferrocene, Ruthenocene, and Osmocene as Test Cases. *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4565-4573.
- [9] Latouche C, Skouteris D, Palazzetti F and Barone V, TD-DFT Benchmark on Inorganic Pt(II) and Ir(III) Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 3281-3289.
- [10] Stoliaroff A, Rio J and Latouche C, Accurate computations to simulate the phosphorescence spectra of large transition complexes: simulated colors match experiment. *New J. Chem.* 43 (2019) 11903-11911.
- [11] Vazart F and Latouche C, Validation of a computational protocol to simulate near IR phosphorescence spectra for Ru(II) and Ir(III) metal complexes. *Theor. Chem. Acc.* 134 (2015)
- [12] Cancès E, Mennucci B and Tomasi J, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3032.

- [13] Cossi M, Barone V, Mennucci B and Tomasi J, Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 253-260.
- [14] Wiberg K B, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane. *Tetrahedron* 24 (1968) 1083-1096.
- [15] Martin R L, Natural transition orbitals. *The Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 4775-4777.
- [16] Allouche A-R, Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* 32 (2010) 174-182.
- [17] 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 (2014) 321-334.
- [18] M.J. Frisch G W T, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009)
- [19] Xu M, Zhou R, Wang G, Xiao Q, Du W and Che G, Synthesis and characterization of phosphorescent iridium complexes containing trifluoromethyl-substituted phenyl pyridine based ligands. *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2407-2412.
- [20] Yun S-J, Jeon J, Jin S-H, Kang S K and Kim Y-I, Synthesis, Structure, and OLEDs Application of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Utilizing Substituted 2-Phenylpyridine. *Bull. Korean Chem. Soc.* 38 (2017) 788-794.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, les structures, les propriétés optiques, les spectres UV-vis et les spectres de phosphorescence de sept complexes d'iridium ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. Globalement, les paramètres structuraux calculés des complexes sont en accord raisonnable avec les données de rayons X.

Pour la première série de complexe d'iridium à base d'oxadiazol, les paramètres géométriques calculés avec les deux fonctionnels hybrides B3PW91 et PBE0 des complexes **Ir1 - Ir4** sont en bon accord avec les données expérimentales. La fluoration des ligands oxadiazoles n'a pas beaucoup affectée la géométrie de la première sphère de coordination. Les deux fonctionnelles indiquent que la substitution du ligand auxiliaire sur le métal ne modifie pas de manière significative les longueurs de liaison de la première sphère de coordination. La fluoration des ligands oxadiazol des quatre complexes abaissent le gap énergétique dû au fort caractère donneur des atomes de fluors qui augmente la densité électronique du fragment phényle ce qui abaisse l'énergie de HOMO en raison de la conjugaison et stabilise significativement l'énergie de LUMO. Les absorptions intenses des quatre correspondent à un caractère mixte MLCT/LLCT. L'introduction des atomes de fluores et d'un groupement $-CF_3$, au complexe **Ir1** décale le spectre des trois autres complexes **Ir2, Ir3** et **Ir4** vers le rouge.

Concernant la deuxième série de trois complexes de type $(ppy-tfm)_2Ir(ico)$, la fluoration des ligands ppy sur les positions 2-, 3- et 4- des cycles phényle diminue les longueurs des liaisons $Ir-N_{ico}$, $Ir-O_{ico}$ et $Ir-N_{py}$. La fonctionnelle B3LYP et l'expérience s'accordent en montrant que les substitutions de fluoration (**Ir2** et **Ir3**) diminuent les énergies HOMO du complexe ppy non fluoré (**Ir1**). Les bandes faibles observées dans la région visible du complexe étudié ont été attribuées à la transition électronique HOMO-LUMO qui correspond au caractère mixte MLCT/LLCT. Alors que les bandes intenses ont été attribuées à un ensemble de transitions S_0-S_n qui correspondent principalement au caractère LLCT. Un bon accord a été obtenu entre les longueurs d'onde de phosphorescence adiabatique et celles observées. Les spectres de phosphorescence simulés concordent finement avec ceux enregistrés. Les contributions vibroniques aux transitions électroniques T_1-S_0 ont été étudiées et les modes normaux contribuant aux bandes intenses ont été identifiés.