

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté des Sciences et de la technologie

Département de Chimie



**Mémoire de fin d'étude  
En vue de l'obtention du  
DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE**

**Option : Chimie-Informatique**

**Thème**

Etude théorique des spectres d'absorptions  
électroniques de quelques composés  
organométalliques.

**Présenté par : BRAHIM Safia**

**Soutenu le 04 /07 /2013 devant le jury composé de :**

<b>M<sup>r</sup> A.RAHMOUNI</b>	<b>Président</b>	<b>Professeur à UV de Saida.</b>
<b>M<sup>me</sup> A. MOSTFAI</b>	<b>Examinatrice</b>	<b>Maître de conférences "A" à UV de Saida.</b>
<b>M<sup>r</sup> N.DOUMI</b>	<b>Examineur</b>	<b>Maître assistant "A" à UV de Saida.</b>
<b>M<sup>r</sup> H.BRAHIM</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>MCB à l'université de Saida</b>

*Année Universitaire 2012-2013*

*A mes parents*

*A mes frères , mes sœurs et leurs petits*

*A mes amis et mes collègues*

*A tous les gens qui m'ont soutenu*

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, Nous remercions "Allah" tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens particulièrement à remercier mon très cher frère Monsieur H. BRAHIM pour la qualité de son encadrement, ses compétences et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce projet. Je lui suis également reconnaissante pour sa disponibilité qui m'a permis de travailler dans les meilleures conditions.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Ali RAHMOUNI Professeur à l'Université de Saida, qui nous a fait l'honneur de nous avoir accueillies dans son laboratoire et pour les discussions et les échanges constructifs que nous avons eus tout au long des deux années de master.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur Noureddine Doumi pour ses conseils et sa disponibilité, Je lui remercie aussi d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame Asmaa Mostfai pour ses encouragements et d'avoir accepter de participer au jury.*

*J'adresse également mes remerciements à l'équipe responsable de la formation Chimie-Informatique pour leurs encouragements.*

*Un grand merci à ma promotion, de l'option « chimie Informatique », qui on été à bien des égards des camarades d'exception. L'ambiance inoubliable, qu'ils ont su créer dans le groupe.*

*Enfin, merci à ma famille et à mes amis de partout et d'ailleurs pour leur présence et leur soutien tout au long de ce travail.*

# Table des matières

## Introduction générale

### Chapitre I

I.	Introduction.....	9
II.	Décompte des électrons dans un complexe : modèle covalent.....	9
II.1	Classification des ligands (L, X).....	10
II.1.1	Ligand L.....	10
II.1.2	Ligands X.....	11
II.1.3	Ligands <b>LX</b> .....	11
II.1.4	Cas des ligands pontants.....	12
II.2	Décompte des électrons, règle des dix-huit électrons.....	12
II.2.1	Nombre totale d'électrons, règle des dix-huit électrons.....	13
II.2.2	Nombre d'oxydation.....	14
II.2.3	Configuration <b>dn</b> d'un métal.....	15
III.	Un modèle alternatif : le modèle ionique.....	16
IV.	Rappels sur les interactions orbitales.....	17
IV.1	Interaction de deux orbitales de même énergie.....	17
IV.2	Interaction de deux orbitales d'énergies différentes.....	18
V.	Orbitales du métal.....	19
V.1	Description des orbitales de valence.....	19
VI.	Orbitales des ligands.....	20
VI.1	Ligand $\sigma$ -donneur.....	20
VI.2	Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs.....	21
VI.3	Ligands $\sigma$ -donneur, $\pi$ -accepteur.....	21
VII.	Spectroscopie d'absorption électronique.....	23
VII.1	Types des transitions électroniques.....	23
VII.2	Règles de sélection des transitions électroniques d-d.....	24
VII.2.1	Règle de sélection.....	24
VII.2.2	Ecart aux règles de sélection.....	25
VII.3	Les transitions électroniques dans les complexes.....	25
VII.3.1	Les états excités des composés de coordination.....	27

VII.3.1.1 Les mécanisme de transfert de l'état excité.....	32
VII.3.1.2 Les états excités centrés.....	34
VII.3.1.3 Les états excités de transfert de charge.....	35
VIII. Intensité des bandes d'absorption.....	36
VIII. 1 Force d'oscillateur.....	36
II.2 Bande d'absorption.....	37

## Chapitre II

I. Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT).....	40
I.1 Densité électroniques.....	40
I.2 Théorème de Hohenberg et kohn.....	42
I.3 Théorème de Kohn et Sham.....	44
I.4 Approximations utilisées en DFT.....	46
I.4.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	47
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	53
I.6 Bases utilisées dans les calculs.....	55
I.7 Les effets relativistes.....	57

## Chapitre III

I. Spectroscopie d'absorption électronique du complexe $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .....	60
I.1 Etudes géométrique et orbitaire.....	60
I.2 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/B3LYP.....	65
I.3 Etude du spectre d'absorption électronique au niveau TD-DFT/PB86-D.....	67
II. Spectroscopie d'absorption électronique du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .....	69
II.1 Etude géométrique et orbitaire du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .....	72
II.2 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/B3LYP.....	74
II.3 Etude du spectre d'absorption électronique $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/PB86-D.....	76
III. Spectroscopie d'absorption électronique du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .....	78
III.1 Etudes géométrique et orbitaire.....	78
III.2 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ au niveau TD-DFT/B3LYP.....	82
III.3 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ au niveau TD-DFT/BP86-D.....	82
IV. Construction des enveloppes des spectres.....	83
Conclusion générale.....	86

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Configuration électronique et nombre d'électrons de valence,  $m$ , des métaux de transition du bloc d .

Tableau I.2: Échelle d'électronégativité de Allred-Rochow (a) pour les métaux de transition ; (b) pour les éléments légers.

Tableau I.3: Nombre d'électrons fournis par quelques ligands usuels selon qu'on utilise le modèle covalent ou le modèle ionique.

Tableau III.1: Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .

Tableau III.2: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .

Tableau III. 3: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Tableau III.4 : Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/BP86-D.

Tableau III. 5: Paramètres géométriques calculés de  $\text{CrMn}(\text{CO})_5$  au niveau DFT/B3LYP et DFT/PB86-D (Les distances en Å, les angles en degré °).

Tableau III.6: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $\text{CrMn}(\text{CO})_5$

Tableau III.7: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{CrMn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Tableau III. 8: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{CrMn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PB86-D.

Tableau III.9: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

## Listes des figures

Figure I.1: un ligand de type L lié au M par l'intermédiaire de la paire libre.

Figure I.2: Deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente.

Figure I.3: Exemples sur les ligands X.

Figure I.4: Exemples sur les ligands de type  $L\ell Xx$ .

Figure I.5: Exemples sur les ligands appelés complexes  $\pi$ .

Figure I.6: Exemples sur les ligands pontants

Figure I.7: Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie.

Figure I.8: Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes.

Figure I.9: la représentation des orbitales s, px, py et pz.

Figure 10: Représentation des orbitales  $d_{yz}, d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$

Figure I.11: Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma$ -donneur.

Figure I.12: Diagramme simplifié pour un ligand  $\sigma, \pi$ -donneur.

Figure I.13: Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basse vacantes).

Figure I.14: Diagramme de Jablonski.

Figure I.15: Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.

Figure I.16: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

Figure I.17: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

Figure I.18: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

Figure III.1: La structure géométrique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .

Figure III. 2: Les iso-surfaces des orbitales HOMO du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Figure III.3: Les iso-surfaces des orbitales LUMOs du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Figure III.4: Spectre d'absorption du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en noir), les absorption obtenues expérimentalement (en rouge).

Figure III.5: Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD DFT/PB86-D.

Figure III.6 : La structure géométrique du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

Figure III.7: Les iso-surfaces des orbitales HOMO du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

- Figure III.1: La structure géométrique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .
- Figure III. 2: Les iso-surfaces des orbitales HOMO du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$
- Figure III.3: Les iso-surfaces des orbitales LUMO du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .
- Figure III.4: Spectre d'absorption du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en noir), les absorptions observées expérimentalement (en rouge).
- Figure III.5: Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/PB86-D.
- Figure III.6 : La structure géométrique du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .
- Figure III.7: Les iso-surfaces des orbitales HOMO du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .
- Figure III.8: Les iso-surfaces des orbitales LUMO du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .
- Figure III.9: Spectre d'absorption du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en noir), les absorptions obtenues expérimentalement (en rouge).
- Figure III.10: Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/PB86-D.
- Figure III.11: La structure géométrique du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ; les valeurs calculées avec DFT/B3LYP en vert, avec DFT/PB86-D en bleu et en rouge les valeurs expérimentales.
- Figure III.12: Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .
- Figure III.13: Spectre expérimental du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .
- Figure III.14: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PB86-D.
- Figure III.15: Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  obtenu au niveau TD-DFT/PB86-D.



## Introduction générale

Transformer la matière pour élaborer des matériaux conduisant à des applications pratiques a été depuis longtemps l'une des préoccupations majeures de l'Homme. Mais ce n'est que relativement récemment que la lumière a été vraiment utilisée pour initier de telles transformations on appelle ce fondement « la photochimie ». Lorsqu'un photon (ou plusieurs) est absorbé, une molécule peut changer d'état électronique, elle est dans un état excité.

Dans la plupart des cas, l'état électronique fondamental est un état singulet avec tous les électrons appariés. Les règles de sélection de spin et les considérations de symétrie montrent que seuls des états singulets de symétrie particulière sont accessibles depuis l'état fondamental [1].

Les complexes de métaux de transition possèdent un nombre très varié de propriétés photochimiques à cause de la diversité des combinaisons possibles entre un ou plusieurs centres métalliques et une infinité de ligands. Les couches d du métal, ainsi que les orbitales moléculaires inoccupées basses en énergie des ligands, conduisent à des états excités à des transitions électroniques de nature très variées (centrée sur le métal, à transfert de charge métal vers ligand, à transfert de charge ligand vers métal, à transfert de charge ligand vers ligand ou encore intra-ligand) [2].

L'origine des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes des métaux de transition peut être révélée par des études théoriques ; Le choix de la stratégie de calcul est la partie la plus délicate: l'étude des propriétés spectroscopiques et de la photoréactivité des complexes des métaux de transition exige des calculs corrélés dont la mise en œuvre ne peut s'effectuer de façon systématique. Avec l'avènement de la théorie Time-Dependent-Density-Functional-Theory TD-DFT faisant appel aux densités électroniques, de nombreux calculs de spectres d'absorption ont été effectués [3]. L'avantage de cette méthode corrélée réside en partie dans sa rapidité et dans la confiance relative que l'on peut attribuer aux résultats obtenus.

Pour valider ces calculs TD-DFT, une méthode plus sophistiquée reposant sur le concept de fonction d'onde sert souvent de référence. C'est le cas par exemple des calculs *ab initio* de type Multi State Complete Active Space Perturbation Theory Second Order MS CASPT2.

Cette méthode permet l'obtention de résultats très précis, mais exige un ordinateur puissant et le coût du calcul est important et le temps CPU est long [4].

Le principal but de notre travail est l'étude théorique des spectres d'absorption électronique des complexes  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  et  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  au niveau TD-DFT. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux. Le second objectif de notre travail est de développer une application en JAVA, qui sert à construire l'enveloppe d'un spectre d'absorption à partir des énergies et des forces d'oscillateurs correspondantes aux transitions électroniques.

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

Le chapitre I est un résumé sur les complexes et les interactions orbitales métal-ligand. De plus une petite introduction à la spectroscopie d'absorption dans les complexes dans laquelle on a parlé sur les transitions permises et interdites et les mécanismes de transfert de charge.

Dans le chapitre II nous présentons les deux méthodes de chimie quantique DFT et TD-DFT employées au cours de ce travail. Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats théoriques et la comparaison des spectres calculés avec ceux obtenus expérimentalement. Tous nos calculs ont été réalisés avec Gaussian 09 avec la fonctionnelle B3LYP *exchange and Lee-Yang-Parr correlation functionals* et ADF (*Amsterdam Density Functional*) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation que nous avons choisie est celle de Becke-Perdew (BP86-D) et les effets relativistes étant pris en compte dans le cadre de l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA). Et pour étudier les spectres d'absorption on a effectué des calculs au niveau TD-DFT avec ZORA/TZP/BP86-D.

# Chapitre I

## *Généralités*

## I. Introduction

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 ( $\text{CR}_3$ ,  $\text{NR}_2$ , SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal ( $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ , benzène, etc.). On va étudier la structure électronique de ces complexes par la théorie des Orbitales Moléculaires (OM). Nous chercherons à établir la forme, l'ordre énergétique et l'occupation électronique des OM et c'est à partir de cette description détaillée de la structure électronique que seront abordés les problèmes de géométrie et de réactivité [5].

Certains éléments importants de la structure électronique peuvent toutefois être obtenus par une description plus simple, qui vise uniquement à donner une répartition formelle des électrons dans le complexe. Cette approche de la structure électronique se révèle extrêmement utile et ce pour au moins deux raisons [5]:

- i) 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 ;
- ii) 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.

## II. 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 (Lig), ces derniers pouvant 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,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , 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 [5].

### II.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, se généralise et on parle alors de ligands  $L_\ell X_x$  [5,6].

#### II.1.1 Ligand 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 (Fig1). 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  $\text{NR}_3$  et les phosphines  $\text{PR}_3$  qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore, la molécule d'eau ou tout éther ( $\text{OR}_2$ ) qui peut 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 I.1: un ligand de type L lié au M par l'intermédiaire de la paire libre.

Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L, et non plus une paire libre. Ce peut être une liaison  $\pi$ , comme dans la molécule d'éthylène, ou, plus curieusement, une liaison  $\sigma$ , comme pour la molécule de dihydrogène (Fig2).



Figure I.2: Deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente.

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  $\eta$ , la nomenclature utilisée étant respectivement  $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et  $\eta^2$ -H<sub>2</sub> (Fig2).

### II.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<sub>3</sub>), amido (NR<sub>2</sub>), alkoxy (OR), cyano (CN) (Fig3), etc...

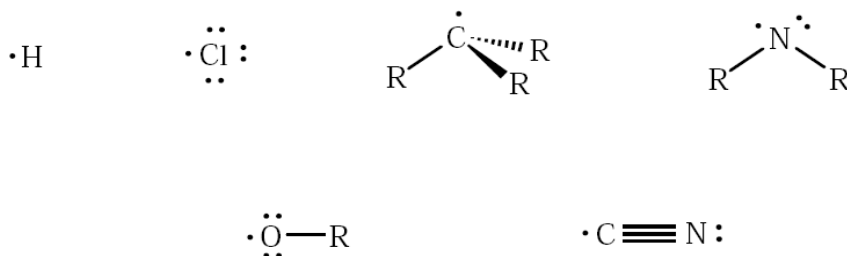


Figure I.3: Exemples sur les ligands X.

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. Dans ce cas en effet, tous les électrons sont appariés sur le ligand, soit en paire de liaison, soit en paire libre ( $:X- - - M$ ) [5].

### II.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,  $\ell$  paires d'électrons et  $x$  électrons célibataires.

À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (Fig4-1), 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) (Fig4-1). L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand  $X_3$  (Fig4-2) conduisant à la formation de complexes « nitrido » [7].

Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.

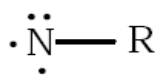


Fig4-1 ( $X_2$ )

Fig4-2 ( $X_3$ )

Figure I.4: Exemples sur les ligands de type  $L_\ell X_x$ .

Une famille importante de molécules jouant le rôle de ligands  $L_\ell X_x$  est celle des polyènes conjugués qui forment avec le métal ce qu'on appelle des « complexes  $\pi$  », c'est-à-dire des complexes dans lesquels le système  $\pi$  du ligand interagit avec le centre métallique.

Fig5-1 ( $\eta^5, L_2X$ )

Fig5-2



Fig5-3

**Figure I.5:** Exemples sur les ligands appelés complexes  $\pi$ .

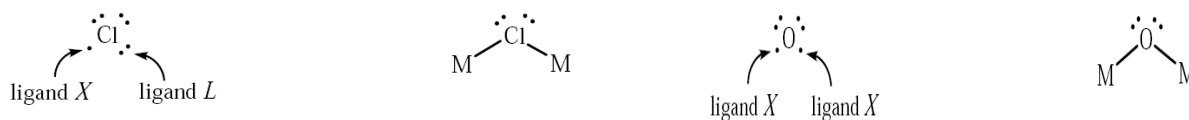
### II.1.4 Cas des ligands pontants

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  $\mu$  pour les désigner. Si l'on considère un atome de chlore en pont ( $M_2(\mu\text{-Cl})$ , Fig6), 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).

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,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{PR}_2$ , etc.). Un oxygène en pont ( $M_2(\mu\text{-O})$ )



O)) est quant à lui un ligand X vis-à-vis de chacun des deux centres métalliques puisqu'il a deux électrons célibataires (Fig6), et donc un ligand X2 pour



**Figure I.6:** Exemples sur les ligands pontants

## II.2 Décompte des électrons, règle des dix-huit 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  $\ell$  ligands L et  $x$  ligands X et dont la charge est égale à  $q$  [5].

### II.2.1 Nombre totale d'électrons, règle des dix -huit électrons

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 cœur 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 (métaux de transition du bloc d (Tableau I.1)).

**Tableau I.1:** Configuration électronique et nombre d'électrons de valence,  $m$ , des métaux de transition du bloc d.

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

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

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

$$N_t = m + 2\ell + x - q \quad (1)$$

Quelques exemples d'application sont donnés ci-dessous :

Complexes	M	$2\ell$	x	q	$N_t$
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	8	10	0	0	18
[Ir(CO)(Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	9	6	1	0	16
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	7	12	0	+1	18
[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	10	0	5	-3	18
[Zn(Cl) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	12	0	4	-2	18

### II.2.2 Nombre d'oxydation

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 (tableau I. 2, échelle d'électronégativité de Allred-Rochow). 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 [5.6].

**Tableau I.2:** Échelle d'électronégativité de Allred-Rochow (a) pour les métaux de transition ; (b) pour les éléments légers.

(a)

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

(b)

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

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

$$no = x + q \quad (2)$$

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

## Exemples

Complexes	no	x	q	Etat d'oxydation
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	0	0	0	Fe(0)
[Ir(CO)(Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	1	0	Ir(I)
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	1	0	+1	Mn(I)
[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	2	5	-3	Ni(II)
[Zn(Cl) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2	4	-2	Zn(II)

Dans les complexes bimétalliques, le calcul du nombre d'oxydation s'effectue en supposant une rupture homolytique de la ou des liaison(s) métal-métal, si elles existent. Cette hypothèse se justifie par le fait que les électronégativités des deux centres métalliques sont égales s'ils sont identiques, ou voisines dans les complexes hétéronucléaires (tableau I.2 (a)). La présence de liaison(s) entre les métaux ne modifie donc pas leur nombre d'oxydation. À titre d'exemple, un complexe [Mo(Cl)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> peut dans un premier temps être décomposé par l'esprit en deux fragments monométalliques [Mo(Cl)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 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.

### II.2.3 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 :

$$n = m - no \quad (3)$$

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  $d^n$ .

## Exemples

Complexes	No	M	Configuration
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	0	8	d <sup>8</sup>
[Ir(CO)(Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1	9	d <sup>8</sup>
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	1	7	d <sup>6</sup>
[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	2	10	d <sup>8</sup>
[Zn(Cl) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2	12	d <sup>10</sup>

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 (Tableau I.1).

### III. 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.

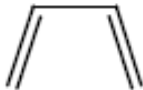



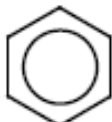
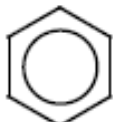
Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et de ligands qui agissent tous comme des bases de Lewis en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons[5].

Dans le modèle covalent, les ligands neutres L (ou L<sub>n</sub>) apportaient une (ou n) paire(s) d'électrons au métal : par exemple, une pour les amines (NR<sub>3</sub>), les phosphines (PR<sub>3</sub>), le groupe carbonyle (CO), les composés éthyléniques (R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>) et trois pour le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) coordonné selon le mode η<sup>6</sup>. 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<sub>n</sub>) 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<sup>-</sup>. Ainsi, les ligands radicalaires H (hydrogène), Cl (chlore) et CH<sub>3</sub> (radical méthyle) du modèle covalent deviennent-ils des ligands H<sup>-</sup> (hydrure), Cl<sup>-</sup> (chlorure) et CH<sub>3</sub><sup>-</sup> (anion méthyle) dans le modèle ionique. De la même façon, les ligands X<sub>x</sub> 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  $\pi$  (ligand  $L_2X$ ), est considéré sous sa forme monoanionique (Cp<sup>-</sup> avec six électrons  $\pi$ ). Le tableau 3 résume nombres d'électrons attribués aux principaux ligands considérés jusqu'à présent dans les modèles covalent et ionique.

**Tableau I.3:** Nombre d'électrons fournis par quelques ligands usuels selon qu'on utilise le modèle covalent ou le modèle ionique.

Modèle covalent		Modèle ionique	
Ligand ( <i>type</i> )	Nombre d'électrons	Ligand	Nombre d'électrons
H, Cl, OR, NR <sub>2</sub> , CR <sub>3</sub> , CN ( <i>ligands X</i> )	<b>1 e</b>	H <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , OR <sup>-</sup> , NR <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CR <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	<b>2 e</b>
CO, NR <sub>3</sub> , PR <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> C = CR <sub>2</sub> ( <i>ligands L</i> )	<b>2 e</b>	CO, NR <sub>3</sub> , PR <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> C = CR <sub>2</sub>	<b>2 e</b>
O, S, NR ( <i>ligands X<sub>2</sub></i> )	<b>2 e</b>	O <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> , NR <sup>2-</sup>	<b>4 e</b>
 η <sup>4</sup> -diène ( <i>ligand L<sub>2</sub></i> )	<b>4 e</b>	 η <sup>4</sup> -diène	<b>4 e</b>
 η <sup>5</sup> -Cp ( <i>ligand L<sub>2</sub>X</i> )	<b>5 e</b>	 η <sup>5</sup> -Cp <sup>-</sup>	<b>6 e</b>
 η <sup>6</sup> -arène ( <i>ligand L<sub>3</sub></i> )	<b>6 e</b>	 η <sup>6</sup> -arène	<b>6 e</b>
μ-Cl ( <i>ligand LX</i> )	<b>3 e</b>	μ-Cl <sup>-</sup>	<b>4 e</b>
μ-O ( <i>ligand X<sub>2</sub></i> )	<b>2 e</b>	μ-O <sup>2-</sup>	<b>4 e</b>

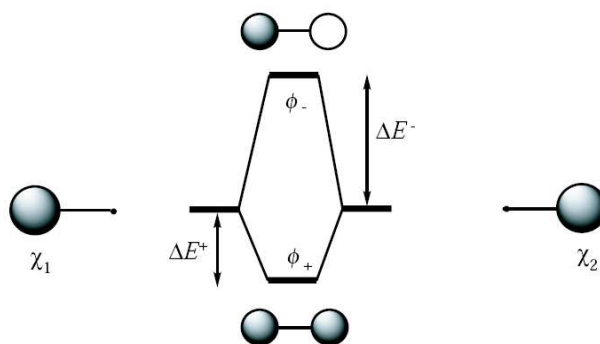
## IV. Rappels sur les interactions orbitales

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 [5].

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 [5].

### IV.1 Interaction de deux orbitales de même énergie

Considérons par exemple l'interaction de deux orbitales identiques de type s,  $\chi_1$  et  $\chi_2$  (Fig7).



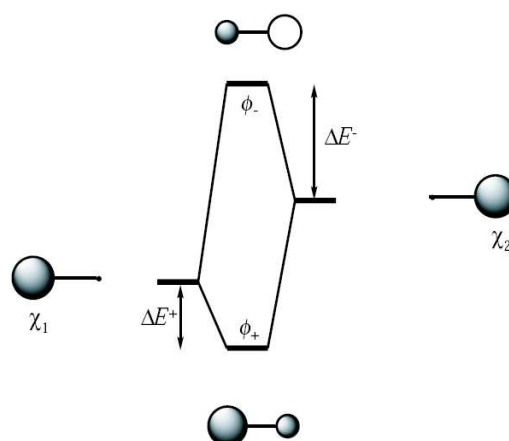
**Figure I.7:** Diagramme d'interaction entre deux orbitales de même énergie.



Leur interaction conduit à la formation d'une OM liante ( $\phi^+$ ) et d'une OM antiliante ( $\phi^-$ ). La première est la combinaison en phase (coefficients de même signe) des deux orbitales  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , la seconde la combinaison en opposition de phase (coefficients de signes opposés) de ces mêmes orbitales. Dans chacune des deux OM, les coefficients de  $\chi_1$  et  $\chi_2$  de 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. La stabilisation de l'OM liante et la déstabilisation de l'OM antiliante sont donc d'autant plus importantes que ce recouvrement est grand [7].

## IV.2 Interaction de deux orbitales d'énergies différentes

Considérons à présent le cas plus général où les deux orbitales  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , sont d'énergies différentes ( $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , Fig I.8). Leur interaction conduit à la formation d'une orbitale liante ( $\phi^+$ ), d'énergie plus basse que la plus basse des orbitales de départ ( $\chi_1$ ), et d'une orbitale antiliante ( $\phi^-$ ) plus haute en énergie que la plus haute des orbitales de départ ( $\chi_2$ ). Comme dans le cas précédent, la stabilisation de l'orbitale liante ( $\Delta E^+$ ) par rapport au niveau de  $\chi_1$  est plus faible que la déstabilisation de l'orbitale antiliante ( $\Delta E^-$ ) par rapport au niveau de  $\chi_2$  (Fig I.8). 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 I.8:** Diagramme d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes.

## V. 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.

Pour le centre métallique, les orbitales atomiques (OA) décrivant les électrons de cœur ne seront pas prises en compte pour la construction des OM du complexe. Cette approximation peut être justifiée en considérant que ces orbitales n'ont une amplitude importante que dans la région de l'espace proche du noyau et qu'elles jouent donc un rôle négligeable dans la formation des liaisons. On retiendra par contre les OA de valence occupées dans l'état fondamental de l'atome isolé ( $nd$  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 [5].

Ce sont donc au total neuf orbitales atomiques qui seront retenues pour le métal, cinq orbitales  $d$ , une orbitale  $s$  et trois orbitales  $p$ .

### V.1 Description des orbitales de valence

En ce qui concerne les orbitales  $s$  et  $p$ , on utilise la représentation conventionnelle usuelle 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  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ ) 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).

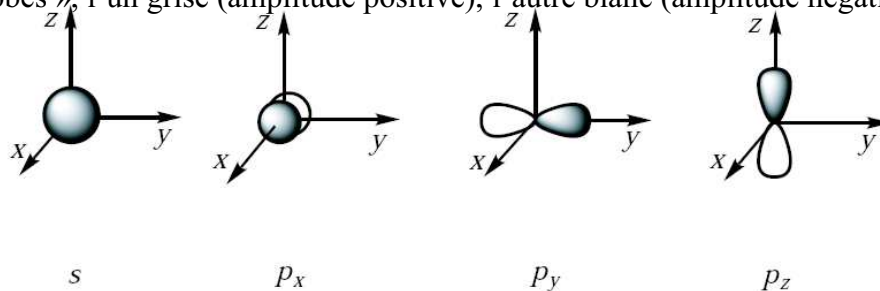


Figure I.9: la représentation des orbitales  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ .

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 hydrogéoïdes (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 (4) à (9)), 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 hydrogéoïdes, seule la partie radiale de la fonction ( $R_{4,2}$  et  $R_{5,2}$ ) étant modifiée

$$3d_{xy} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{xy}{r^2} \quad (4)$$

$$3d_{xz} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{xz}{r^2} \quad (5)$$

$$3d_{yz} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \frac{yz}{r^2} \quad (6)$$

$$3d_{x^2-y^2} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (7)$$

$$3d_{z^2} = R_{3,2}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \quad (8)$$

$$\text{Avec : } R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right) \quad (9)$$

Dans cette dernière expression,  $a_0$  est le rayon de Bohr, égal à  $0,529 \text{ \AA}$ , et  $Z$  la charge du noyau.

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.

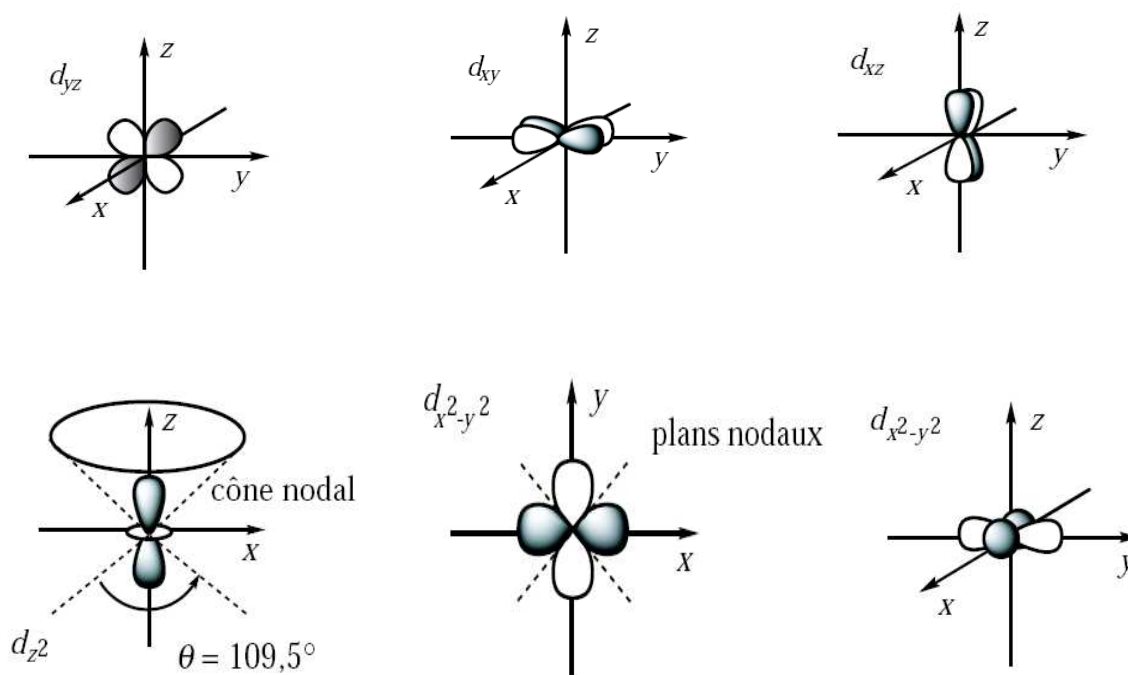


Figure 10: Représentation des orbitales  $d_{yz}, d_{xy}, d_{xz}, d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ .

## VI. Orbitales des ligands

En toute rigueur, on devrait prendre toutes les orbitales pour les ligands. Cependant, on se limite aux orbitales frontières suffisamment proches en énergie du métal.

En pratique, on se limite donc à quelques orbitales frontières. Il y a généralement trois grands types de ligands en fonction des orbitales frontières à considérer [6].

## VI.1 Ligand $\sigma$ -donneur

Dans (presque) tous les cas, il y a une orbitale de type  $\sigma$  responsable de la liaison. Les orbitales  $\sigma$  sont en général les HOMO des ligands et correspondent souvent à un doublet non liant. La construction du diagramme d'interaction est simple et se fait en étudiant les orbitales du ligand ayant un recouvrement non nul avec le métal [6].

On voit dans la figure (I.11) que l'orbitale liante est développée sur le ligand alors que l'orbitale antiliante est développée sur le métal. On parle de ligand  $\sigma$ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison  $\sigma$ . On rejoint la vision classique où le ligand joue le rôle de base de Lewis en interaction avec l'acide de Lewis qu'est le métal.

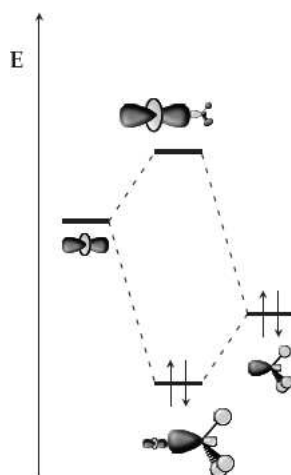


Figure I.11: Diagramme d'interaction simplifié pour un ligand  $\sigma$ -donneur.

## VI.2 Ligands $\sigma$ -donneurs, $\pi$ -donneurs

Dans certains cas, l'approche est trop restrictive si on se limite à la HOMO de type  $\sigma$  pour le ligand. Le recouvrement de type  $\pi$  de la HOMO-1 avec les orbitales du métal est également non négligeable et doit être pris en compte.

Si uniquement les orbitales  $\pi$  doublement occupées entrent en compte, on parle alors de ligands  $\pi$ -donneurs. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Pour ces trois orbitales, il y a un recouvrement  $\sigma$  et deux

recouvrement  $\pi$  avec les orbitales du métal. Les orbitales  $p$  des halogénures sont en dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux [6.7].

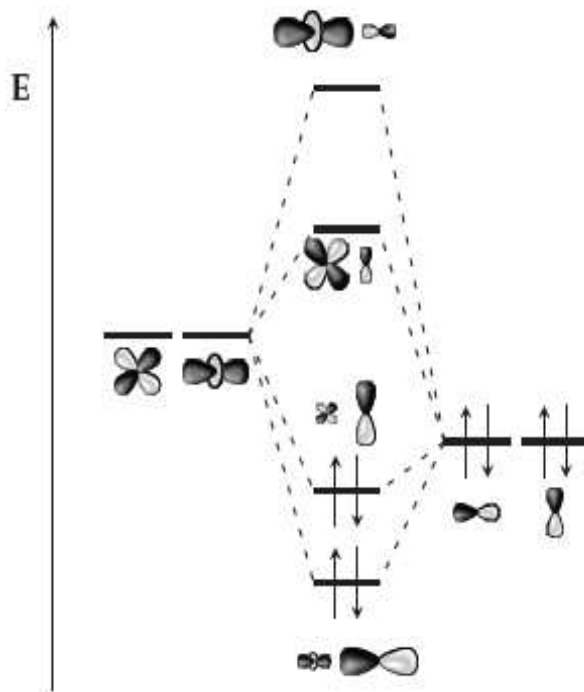


Figure I.12: Diagramme simplifié pour un ligand  $\sigma, \pi$ -donneur.

### VI.3 Ligands $\sigma$ -donneur, $\pi$ -accepteur

La dernière catégorie de ligand possible est celle des ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs. Cette fois, les orbitales du ligand ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales vacantes  $\pi$  comme pour CO et  $\text{CN}^-$  [6].

Un exemple illustrant ce point est celui du monoxyde de carbone CO (encore appelé ligand carbonyle) dont les éléments les plus importants de la structure électronique sont donnés dans la figure suivante. La plus haute orbitale occupée est une orbitale non liante  $\sigma$ , principalement développée sur l'atome de carbone et polarisée en direction opposée à l'atome d'oxygène. Cette orbitale, qui caractérise la paire libre portée par l'atome de carbone, est celle qui permet la formation d'une liaison  $\sigma_{\text{M-CO}}$  (ligand L). Plus bas en énergie se trouvent les deux

orbitales liantes  $\pi_{CO}$  associées aux liaisons  $\pi$  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  $\pi_{CO}^*$ , avec un coefficient plus important sur le carbone. Ces quatre orbitales peuvent développer des interactions de type  $\pi$  avec les orbitales de symétrie adéquate sur le métal.

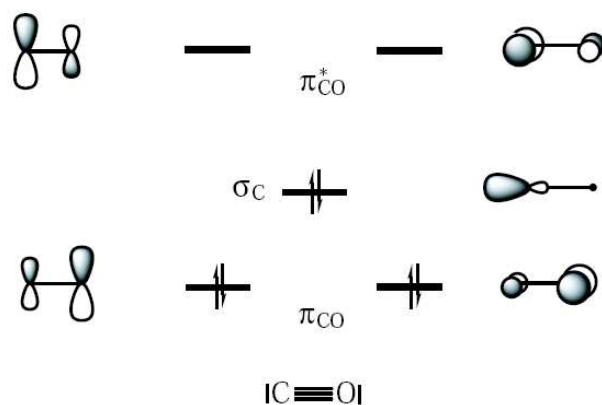


Figure I.13: Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basse vacantes).

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

## VII. Spectroscopie d'absorption électronique

*La photochimie* : est l'étude des réactions chimiques induites par l'absorption de lumière, c'est-à-dire l'absorption d'un photon (noté  $h\nu$ ). Quand des atomes ou des molécules absorbent de la lumière, les photons incidents permettent d'exciter les particules à partir de leur niveau d'énergie fondamental  $E_0$  vers un des niveaux d'énergie plus haut  $E_i$  (que ce soit niveaux électroniques, niveaux vibrationnels, ou les deux simultanément). Dans ce processus, l'énergie du photon doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux  $E_0$  et  $E_i$ , soit  $E_{\text{photon}} = E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda$ . On parle alors d'excitation des particules après absorption [1].

Le type d'excitation dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de photons [1.2].

- On parle d'excitation électronique lorsque ce sont les électrons des particules qui subissent la transition entre niveaux  $E_0$  et  $E_i$ . Cela résulte de l'absorption de lumière UV (ultra-violet) ou V (visible). Les longueurs d'onde correspondantes sont généralement supérieures à  $10000 \text{ cm}^{-1}$ .
- On parle d'excitation vibrationnelle lorsque l'absorption de la lumière conduit à une transition entre niveaux vibrationnels  $E_0$  et  $E_i$ . Cela résulte de l'absorption de lumière infrarouge.

Les longueurs d'onde correspondantes sont comprises dans l'intervalle  $0\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .  
Ces deux types d'excitation donnent naissance respectivement à la spectroscopie électronique UV et à la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman.

L'absorption d'un photon par une molécule entraîne ainsi la promotion d'un électron vers un niveau plus énergétique, on représente cela par le biais de diagramme d'orbitale moléculaire et par le diagramme de Jablonski.

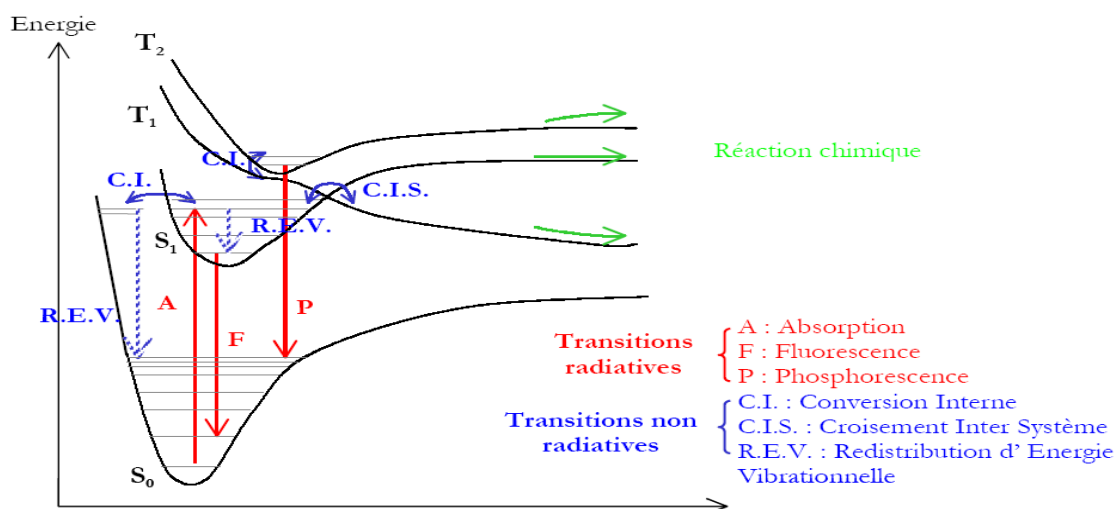


Figure I.14: Diagramme de Jablonski.

Ce diagramme fait apparaître deux grands types de processus : les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation).



Les processus physiques font intervenir des transitions *non adiabatiques* qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre. Il existe deux types de *transitions non adiabatiques* :

- les transitions radiatives : fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent).
- les transitions non radiatives : Conversion Interne (transition entre deux états électroniques de même spin), Croisement Inter Système (transition entre deux états électroniques de spin différents ; dans ce qui suit, il s'agira de transitions entre un état singulet et un état triplet) et Redistribution d'Energie Vibrationnelle (transition entre deux états vibrationnels dans un même état électronique).

## VII.1 Types des transitions électroniques

En général, les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit [8] :

1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les bandes correspondant aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

2 - Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands ( $M \rightarrow L$ ) ou inversement ( $L \rightarrow M$ ). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.

3 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (**orbitales d**). Elles sont appelées *transitions d-d* et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection.

## VII.2 Règles de sélection des transitions électroniques d-d

### VII.2.1 Règle de sélection

Une transition électronique suit également des règles de sélection [1.8].

- ❖ La première règle de sélection est que *les transitions entre états de même parité sont interdites*. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme  $\Delta l = \pm 1$  et elle est connue sous le nom de *règle de Laporte*.
- ❖ La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement,  $\Delta S = 0$ . Elle est appelée *règle de sélection de spin* ou encore *règle de sélection de la multiplicité*.
- ❖ La troisième règle de sélection est la *règle de non recouvrement* (n vers  $\pi^*$  transition peu probable, car faible recouvrement des orbitales).

### VII.2.2 Ecart aux règles de sélection

Les règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes d-d en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette relaxation des règles de sélection sont les suivantes [8]:

a- **le couplage spin-orbite** : il mélange des termes de multiplicité de spins différents de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le spin-orbite est plus fort. Elles gardent quand même de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

b - **le couplage vibronique** : il rend active une transition orbitalement interdite. *Exemple* : cas d'une molécule avec centre de symétrie. Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

c - **l'interaction de configuration** : dans le cas de complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales *d* et *p*. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques. Cela explique sans doute que les bandes *d-d* soient  $\approx 10$  fois plus fortes dans les complexes tétraédriques que dans les complexes octaédriques.

### VII.3 Les transitions électroniques dans les complexes

#### VII.3.1 Les états excités des composés de coordination

Dans les complexes, les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont localisées sur les orbitales moléculaires du métal ou du ligand. On représente généralement deux catégories d'état excité, l'état centré sur le ligand ou le métal et l'état de transition de charge [1].

##### VII.3.1.1 Les mécanisme de transfert de l'état excité

La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la **HOMO** (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la **LUMO** (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur) [1].

Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les

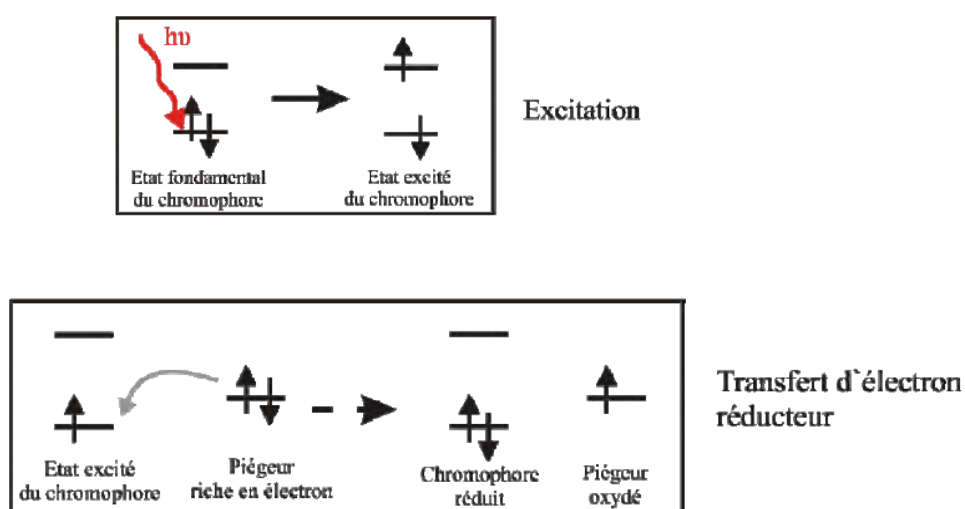
réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence.

Deux mécanismes sont alors envisageables pour qu'une molécule électroniquement excitée puisse donner son énergie vers une autre molécule (un piègeur), sont envisageables : le *transfert d'électron* et le *transfert d'énergie*. Ces mécanismes sont illustrés dans le schéma de la figure suivante.

Il apparait que la promotion d'un électron d'une orbitale pleine vers une orbitale vide à plus haute énergie signifie que l'état excité de la molécule est simultanément un plus fort agent oxydant et réducteur que l'état fondamental.

Dans le cas du *transfert d'électron*, l'électron promu est dans une orbitale à haute énergie et peut transférer cette énergie vers un piègeur faible en électron, agissant comme un agent réducteur. Alternativement, le trou formé à plus basse énergie par la promotion de l'électron va accepter l'électron du piègeur riche en densité électronique, l'état excité du chromophore agit comme un agent oxydant. Le type de transfert d'électron présent, dépend de la nature des espèces qui interagissent avec l'état excité du chromophore [1].

En contraste, le *transfert d'énergie* n'implique pas un transfert d'électron aussi net. A la place, l'énergie de l'état excité du chromophore est transférée vers le piègeur, qui lui-même entre électroniquement dans son état excité. Ceci prend généralement place si le piègeur a un état excité plus bas en énergie et qu'il ne peut effectuer d'oxydation ou de réduction.



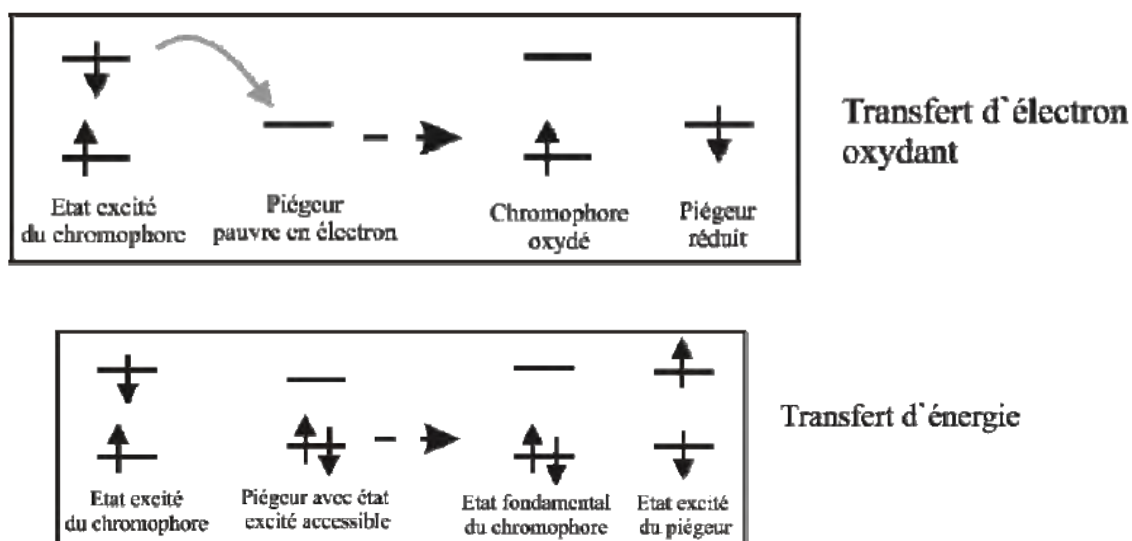


Figure I.15: Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore.

### VII.3.1.2 Les états excités centrés

Ces états excités correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante du même composé,  $\pi_{\text{ligand}}-\pi_{\text{ligand}}^*$  pour la transition centrée sur le ligand (LC) et  $\pi_{\text{métal}}-\delta_{\text{métal}}^*$  (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (MC) (Fig16).

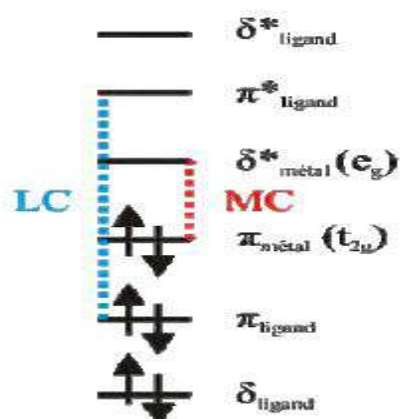
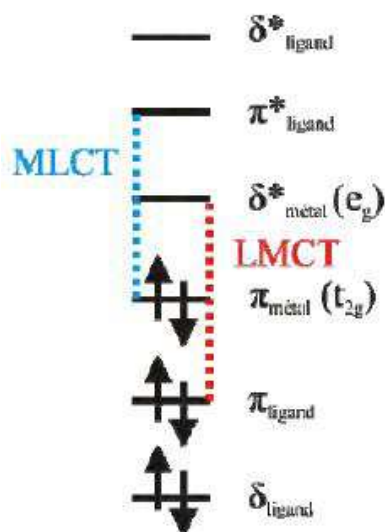


Figure I.16: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

### VII.3.1.3 Les états excités de transfert de charge

#### VII.3.1.3.A La charge est transférée entre le métal et le ligand

Dans ce cas le transfert de charge peut avoir lieu du ligand vers le métal (**LMCT**) ou du métal vers le ligand (**MLCT**) (Fig17).



**Figure I.17:**Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (**LMCT**), le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons [1].

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

### VII.3.1.3.B La charge est transférée entre les ligands

Dans les composés de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (LLCT). Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre (LUMO) du ligand accepteur doit se situer près du niveau d'énergie la plus haute occupé (HOMO) du ligand donneur (Fig18).

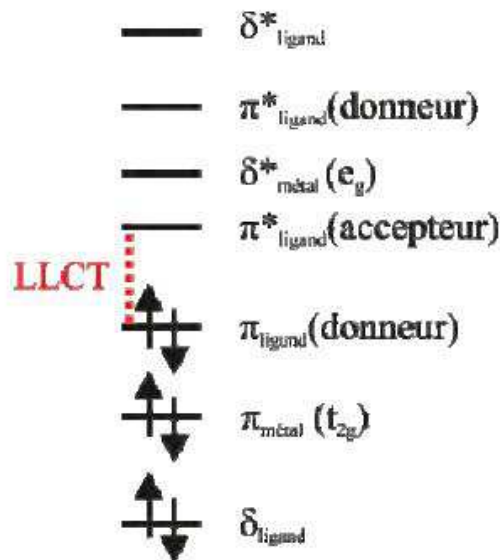


Figure I.18: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

## VIII. Intensité des bandes d'absorption

### VIII. 1 Force d'oscillateur

Soit une transition électronique entre un état singulet  $S_i$  vers un autre état singulet  $S_j > i$ .

L'intensité lumineuse  $dI$  absorbée suivant cette transition, par un gaz constitué d'atomes répartis de façon homogène, sur une fine couche d'épaisseur  $dl$  est donnée par la relation [18]:

$$dI = -I \alpha(\omega) dl$$

Ou  $I$  est l'intensité lumineuse du rayon incident, et  $\alpha$  le coefficient d'absorption.

$B_{i \rightarrow j}$  le coefficient d'absorption d'Einstein dépendant de l'atome utilisé, et  $\bar{\omega}$  l'énergie moyenne sur toutes les transitions vibrationnelles de l'état électronique  $i$  vers l'état électronique  $j$ . Ce coefficient d'Einstein est lui même fonction de la force d'oscillateur  $f_{i \rightarrow j}$  suivant la relation :

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{\pi e^2}{hc^2 m_e \bar{\omega}} f_{i \rightarrow j}$$

Avec  $e$  la charge de l'électron,  $m_e$  sa masse,  $h$  la constante de Planck, et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide. Ce qui donne l'expression de la force d'oscillateur tel que :

$$f_{i \rightarrow j} = \frac{c^2 m_e}{N_i \pi^2} \int_{\omega} \alpha(\omega) d\omega$$

La relation entre le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un gaz, et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  d'une molécule en solution :

$$\alpha(\omega) = \epsilon(\omega) c_g \ln 10$$

On note alors  $c_g$  la concentration d'un gaz d'atome à température de 273;15 K et à pression atmosphérique.

## VIII.2 Bande d'absorption

Le spectre expérimental est composé de différentes bandes d'absorption. En première approximation, chacune de ces bandes  $B$  dont la structure varie selon les transitions vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres. Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie et se note  $\omega_{0 \rightarrow 0}$ . Elle représente l'énergie de la transition entre le niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel 0 de l'état excité singulet considéré. Le second paramètre est l'intensité de la bande pour la position  $\omega_{0 \rightarrow 0}$ . Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire à cette même position [18].

La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien  $\epsilon_G$  et le profil lorentzien  $\epsilon_L$ . Chaque bande d'absorption est vue comme une fonction gaussienne normalisée et centrée sur l'énergie  $\omega_{0 \rightarrow 0}$ .



On peut définir une **fonction gaussienne** comme une fonction en exponentielle de l'opposé du carré de l'abscisse. Elle a une forme caractéristique de courbe en cloche. L'exemple le plus connu est la densité de probabilité de la loi normale :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Où  $\mu$  est l'espérance mathématique et  $\sigma$  est l'écart type.

Et la **fonction lorentzienne** par l'équation suivante :

$$L(x) = \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1 + \left(\frac{x-x_0}{\Gamma/2}\right)^2}$$

# Chapitre II

*Concepts et méthodes*

## I. Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes *ab initio* est la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le carré de la fonction d'onde, intégrée sur  $N - 1$  coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à  $N$  électrons dépend des  $3N$  coordonnées d'espace mais aussi de  $N$  coordonnées de spin, entraînant une dépendance à  $4N$  variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle, reste indépendante de la taille du système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [9], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique. Dans ce chapitre, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham, et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation [10].

### I.1 Densité électroniques

Le point de départ de la DFT est l'expression de la densité électronique. Si on considère un système comprenant  $N$  électrons décrits par la fonction d'onde  $\psi$ , la probabilité de trouver l'électron libellé 1 dans la portion d'espace délimitée par  $x_1$  et  $x_1 + dx_1$  est donnée par :

$$\rho(x_1)dx_1 = N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (1)$$

avec  $x_1$  la coordonnée de spin-orbite  $\rho(r_1)$  est la fonction densité associée à l'électron 1.

L'intégration sur la coordonnée de spin  $\sigma_1$  permet de définir la densité électronique :

$$\rho(r_1) = \int \rho(x_1) d\sigma_1 \quad (2)$$

L'intégration de la densité électronique par rapport à  $r_1$  (coordonnée spatiale associée à l'électron 1) permet de retrouver le nombre d'électrons :

$$\rho(r_1) dr_1 = N \quad (3)$$

De la même manière, on définit la densité d'ordre deux, qui représente la densité de probabilité de trouver un électron simultanément en  $x_1$  et en  $x_2$  :

$$\gamma_2(x_1, x_2) = N(N - 1) \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (4)$$

L'intégration par rapport aux variables de spin  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  permet d'obtenir la densité bi-électronique  $\gamma_2(r_1, r_2)$  :

$$\gamma_2(r_1, r_2) = \gamma_2(x_1, x_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (5)$$

Il est possible de montrer que l'énergie d'un système à N électrons peut s'exprimer en fonction de la densité électronique sous la forme suivante :

$$E[\rho] = \int^{r'_1=r_2} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(r_1) \right) \rho_1(r_1, r'_1) dr_1 + \int v_{ext}(r_1) \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\gamma_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (6)$$

La densité bi-électronique  $\gamma_2(r_1, r_2)$  représentant la densité de probabilité de trouver simultanément un électron en  $r_1$  et en  $r_2$ , peut se réécrire en utilisant les densités de probabilité corrélées et dé-corrélées :

$$\gamma_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) \rho_{XG}(r_1, r_2) \quad (7)$$

Avec  $\rho_{XG}(r_1, r_2)$  le trou d'échange-corrélation.

En injectant la dernière équation dans l'expression de l'énergie, on obtient l'expression :

$$E[\rho] = \int^{r'_1=r_2} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(r_1) \right) \rho_1(r_1, r'_1) dr_1 + \int v_{ext}(r_1) \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho_{XG}(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$E[\rho] = \underbrace{\int^{r'_1=r_2} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(r_1) \right) \rho_1(r_1, r'_1) dr_1}_{\tilde{T}[\rho]} + \underbrace{\int v_{ext}(r_1) \rho(r_1) dr_1}_{v_{ext}(\rho)} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho_{XG}(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{v_{ee}(\rho)} \quad (8)$$

## I.2 Théorème de Hohenberg et kohn

Une fois les différentes quantités définies, il est maintenant nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn, et se déclinent en deux théorèmes.

### I.2.1 Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'un état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, l'Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur  $v_{ne}$ , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité  $\rho(r)$  donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle du Hamiltonien, et donc des valeurs moyennes associées.

Ce théorème est valide pour les cas où la densité est N-représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), et V-représentable (il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée).

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E(\rho) = T[\rho] + v_{ee}(\rho) + v_{ext}(\rho) \quad (9)$$

Avec  $T[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie cinétique,  $v_{ee}(\rho)$  le potentiel d'interaction et  $v_{ext}(\rho)$  le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle  $F_{HK}$ , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r_1) v_{ext}(\rho) dr_1 + F_{HK}[\rho] \quad (10)$$

### 1.2.2 Deuxième théorème

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

$$E_0 \leq E(\rho)$$

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

$$\left[ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (11)$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel  $v_{ext}(r)$  est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

### I.3 Théorème de Kohn et Sham

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [11], parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de  $n$  électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{fictif}(r) = \rho_0(r) \quad (12)$$

L'Hamiltonien du système s'écrit dans cette approximation de la manière suivante :

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (13)$$

Et accepte pour solution un déterminant de Slater. Les orbitales moléculaires de ce déterminant sont obtenues après la résolution de l'équation :

$$\sum_{i=1}^n \left[ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(r_i) \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (14)$$

L'expression de l'énergie d'un système contenant  $n$  électrons interagissant entre eux est donnée par l'équation suivante :

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (15)$$

L'objectif est d'exprimer l'énergie du système réel en fonction de l'énergie cinétique du système fictif  $T_{fictif}[\rho]$ .

La fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$  peut être exprimée comme la somme :

- De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel  $T_{fictif}[\rho]$ .
- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree  $E_H[\rho]$  avec :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (16)$$

-Du potentiel externe agissant sur les particules  $V_{ne}[\rho]$ .

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \quad (17)$$

-D'une fonctionnelle décrivant l'interaction inter-électronique, non fournie à partir du système non interactif et exprimée comme  $E_{XC}[\rho] = \Delta T[\rho] - \Delta V[\rho]$  appelée énergie d'échange-corrélation. Elle rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de coulomb et de l'énergie cinétique).

Donc :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + E_H[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (18)$$

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + E_{XC}[\rho] \quad (19)$$

Cette dernière équation peut être réécrite, après regroupement des trois derniers termes, sous la forme :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + V_{eff}(r) \quad (20)$$

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (*Self Consistent Field*). Une densité initiale  $\rho_{k=1}$  permet de déterminer  $V_{eff}(k=1)$  avec :

$$V_{eff} = \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (21)$$

On utilise ce potentiel effectif dans les n équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir  $\varphi_i^{KS}$ .

$$\left[ \frac{-1}{2} \nabla_i^2 + v_{fictif}(r_i) \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (22)$$

Enfin la dernière équation indique comment accéder à la densité à partir des n fonctions d'onde mono électronique et permet de définir une nouvelle densité  $\rho_{(k+1)}$  :



$$\rho_{(k+1)}(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (23)$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie  $\varepsilon_i$ , c'est-à-dire jusqu'à ce que les fonctions propres  $\varphi_i^{KS}$  et les valeurs  $\varepsilon_i$  propres soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent (k-1).

Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (24)$$

Le problème pour la DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie d'échange-corrélation. Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

## I.4 Approximations utilisées en DFT

### I.4.1 Fonctionnelles d'échange-corrélation

#### I.4.1.1 Approximation de la densité locale LDA :

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [12]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (25)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho(r)) = \varepsilon_x(\rho(r)) + \varepsilon_c(\rho(r)) \quad (26)$$

L'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons (terme d'échange de Dirac [11]) symbolisé par S car reprise par Slater est connue exactement :

$$\varepsilon_x^S(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (27)$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_c(\rho(r))$  ne peut être exprimée de manière exacte.

L'approximation de cette énergie est établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [13]. Elle est basée sur une interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisé par Ceperley et Alder [14] telle que :

$$\varepsilon_c(\rho(r)) = \frac{A}{2} \left[ \text{Ln} \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left( \text{Ln} \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \quad (28)$$

$$\begin{cases} x = \sqrt{\rho} \\ X(x) = x^2 + bx + c \\ Q = \sqrt{4c - b^2} \end{cases} \quad \begin{cases} A = 0.0621814 \\ x_0 = 0.409286 \\ b = 13.0720 \\ c = 42.7198 \end{cases}$$

Par le concept de LDA il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par contre 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 [15].

#### 1.4.1.2 Introduction du terme de spin :

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

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad (29)$$

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

#### 1.4.1.3 Introduction d'un gradient à l'approximation locale :

Dans le but d'augmenter la performance de l'énergie d'échange-corrélation on introduit une dépendance du gradient de la densité, cette dernière est une manière pour modéliser le caractère non homogène et non local du système réel. L'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r)) \rho(r) dr + \int c_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (30)$$

Le premier terme de cette expansion donne l'approximation LDA. L'incorporation du second terme a donné la fonctionnelle appelée GEA (*Gradient Expansion Approximation*).

Les résultats obtenus avec ces fonctionnelles sont moins précis que ceux obtenus par l'approximation LDA. La fonctionnelle  $E_{xc}^{GEA}[\rho]$  a été alors modifiée afin de respecter les principales conditions aux limites ( $E_x \geq 0, E_c > 0$ ). L'approximation résultante est appelée GGA pour (*Generalized Gradient Approximation*) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (31)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (32)$$

La plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{LDA} - \int F(s(r))\rho^{4/3}(r)dr \quad (33)$$

Où  $F$  étant la fonction du gradient de la densité réduite :

$$S(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (34)$$

Perdew en 1985 a analysé l'expansion en gradient de l'énergie d'échange-corrélation dans l'espace réel et en 1986, avec Wang, ils proposèrent la première fonctionnelle GGA, notée PW86. Parallèlement, Becke au début de 1988 propose une fonctionnelle pour la partie corrélation[16], puis toujours en 1988 une nouvelle fonctionnelle d'échange notée B88.

La fonctionnelle **PW86** est basée sur une expansion du gradient du trou d'échange-corrélation dans sa forme LSDA :

$$F^{PW86}(s) = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{P}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{P}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{P}\right)^6 \right]^{1/15} \quad (35)$$

Avec  $P = (24\pi^2)^{1/3}$ .

Les fonctionnelles de corrélation ont des formes analytiques beaucoup plus compliquées.

La fonctionnelle de Becke (**B88**) est basée sur une analyse dimensionnelle de la densité d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sin^{-1}h(s)} \quad (36)$$

Avec  $\beta = 0.0042$ .

Où  $\beta$  étant un paramètre empirique.

Une modification de cette fonctionnelle, pour augmenter la précision des résultats, a été reprise en 1991 par Perdew et Wang elle est notée *PW91*.

Une amélioration de la fonctionnelle d'échange dans laquelle les auteurs ont non seulement optimisé  $F$  mais aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA a conduit à la création de la fonctionnelle *OPTX* :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = 1.051 \cdot E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(r))\rho^{43}(r)dr \quad (37)$$

#### 1.4.1.4 Fonctionnelle de méta-GGA :

Des fonctionnelles dépendant, en plus du gradient  $|\nabla\rho(r)|$  et de la densité électronique, de l'information semi locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire,  $\nabla^2\rho_{i\sigma}(r)$  ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire,  $\tau_\sigma(r)$  ont été développées ( $\sigma = \uparrow, \downarrow; \rho_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}|^2$ ). De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA. L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation de type méta-GGA est :

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon[\rho(r), |\nabla\rho(r)|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(r), \tau_\sigma(r)]\rho(r)dr \quad (38)$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique des orbitales de Kohn et Sham occupées, s'écrit :

$$\tau_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\nabla_{i\sigma}(r)}{m_e} \right|^2 \quad (39)$$

La grandeur  $\tau_\sigma(r)$  fournit une mesure de la localisation électronique et peut être utilisée pour déterminer si le modèle localisé du trou d'échange-corrélation constitue une bonne approximation de la vraie fonction d'échange-corrélation pour le système considéré.

En incluant la densité d'énergie cinétique orbitaire, les fonctionnelles méta-GGA permettent ainsi d'apporter une amélioration vis-à-vis du modèle GGA. Les fonctionnelles de type méta-GGA abaissent en effet à nouveau les ordres de grandeur des erreurs relatives commises sur le calcul des énergies d'atomisation, qui sont de l'ordre de 2 à 3%.

Cependant, ces fonctionnelles demeurent semi-locales dans la mesure où elles dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné  $\vec{r}$  et dans un intervalle infinitésimal autour de ce point. La prise en considération explicite du caractère non-local ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation

appelées (hybrides) par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA, méta-GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT.

#### **1.4.1.5 Fonctionnelles hybrides :**

En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée.

Becke a employé la théorie de la connection adiabatique pour appuyer son approche. Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence Kohn-Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant.

Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3 :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{exact} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (40)$$

Où les coefficients  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$  sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

$E_x^{exact}$  représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient  $a_0$  peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.

Grace à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP qui contient des fractions de l'énergie d'échange de LDA, HF et B(Becke 1988) ainsi que l'énergie de corrélation de LDA et de GGA (LYP), le tout modulé par trois paramètres empiriques [15].

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_{xc}^{LDA} + (1 - a_0) + a_1 E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_2 (E_c^{LYP} E_c^{LDA}) \quad (41)$$

$$\text{Où } a = 0.80, a = 0.72 \text{ et } a = 0.81$$

Les paramètres  $a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$  sont obtenus par un ajustage sur des données énergiques d'un ensemble d'atomes et de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT. Il aurait été souhaitable de l'utiliser dans nos travaux, mais les moyens mis à notre disposition en termes de capacité de calcul ne le permettent pas.

D'autres fonctionnelles ont également été développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sur la base purement théorique [15]. Leurs performances sont tout à fait comparables à celles des fonctionnelles semi-empiriques actuellement utilisées et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques. Les développements actuels visent à corriger une bonne fois pour toute le problème de self-interaction et considèrent des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique, constituant ainsi une étape nouvelle à la suite des GGA. De leur côté, Hamprecht, Cohen, Tozer et Handu (**HCTH**) ont mis au point une fonctionnelle n'utilisant pas une fraction de l'échange exact mais qui donne de meilleurs résultats que B3LYP pour de nombreux systèmes, concernant aussi bien le calcul des énergies que l'optimisation de la géométrie. Elle est basée sur la reparamétrisation d'une fonctionnelle proposée par Becke (**B97**) et continue d'être améliorée pour élargir son domaine d'application.

Nous avons décrit précédemment les fonctionnelles couramment utilisées. La recherche, la confection et la validation de nouvelles fonctionnelles continuent à progresser notamment dans le cadre de la TD-DFT où les états excités sont concernés

## I.5 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). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent [10]:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(r_i, t) = H \varphi_i^{KS}(r_i, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](r_1, t) \right) \varphi_i^{KS}(r_1, t) \quad (42)$$

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(r_1, t)|^2 \quad (43)$$

Comme pour les équations indépendantes du temps le potentiel  $V_{eff}$  comprend le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et le potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent on fonction du temps :

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}(r_1, t) \quad (44)$$

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique lorsqu'on varie le potentiel externe, la variation de la densité ainsi obtenue est la réponse du système.

Dans cette théorie (TDDFT) on développe la densité sous forme de séries de Taylor.

Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle ci dépend alors de la fonction  $\chi$  qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

$$\delta \rho_1(r_1, \omega) = \int \chi(r, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (45)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire  $\chi$  par une fonction  $\chi_s$  d'un système sans interactions qu'on appelle «système de Kohn et Sham non interagissant ». Le potentiel  $V_{ext}$  est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :



$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1)\varphi_j^*(r_1)\varphi_i(r_2)\varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (46)$$

En TDDFT, la réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant (décrit par une fonction mono électronique) est représenté par :

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (47)$$

La variation du potentiel effectif  $V_{eff}$  s'écrit comme la somme de trois termes :

- le terme de coulomb :  $\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 r_2|} dr_1 dr_2$

- le terme externe :  $\delta V_{ext}(r_1, \omega)$

- le terme d'échange-corrélation :  $\delta V_{xc}(r_1, \omega)$

Tel que :

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 r_2|} dr_1 dr_2 + \delta V_{ext}(r_1, \omega) + \delta V_{xc}(r_1, \omega) \quad (48)$$

Le dernier terme noté le noyau  $f_{xc}$  de l'échange-corrélation, qui n'est autre que la dérivé de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps :

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (49)$$

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (50)$$

Ici  $\varepsilon_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

## I.6 Bases utilisées dans les calculs

Après avoir présenté l'essentiel des approches entreprises pour la construction du terme d'échange corrélation, il nous a semblé nécessaire de compléter notre étude en présentant les types de bases utilisées dans les calculs.

Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- ◇ Les orbitales de type Slater ou STO.
- ◇ Les orbitales de type Gaussienne ou GTO.

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme [16] :

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (51)$$

$N$  étant le facteur de normalisation,  $n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques,  $\xi$  est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale,  $Y_{nlm}$  sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec  $r$  de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys et s'écrivent sous forme :

$$g(a, \vec{r}) = C x^n y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (52)$$

Dans cette équation,  $\alpha$  est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme  $(n + l + m)$  définit le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

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 encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par n gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ( $r \rightarrow \infty$ ), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ( $r \rightarrow 0$ ), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTO) de forme :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} \mathbb{G}_{\lambda}^{PGTO} \quad (53)$$

$d_{\lambda}$  étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $\mathbb{G}_{\lambda}$ .

$k$  est le degré de contraction.

On peut définir les bases suivantes :

- La base simple-  $\xi$ , ou SZ (simple zêta), lorsqu'il s'agit d'une seule contraction.
- La base double-  $\xi$ , ou DZ pour (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions.
- La base triple-  $\xi$ , ou TZ pour (triple zêta), lorsqu'il s'agit de trois contractions.

La DZ est construite en doublant le nombre de fonctions de la base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus précision.

Les fonctions de polarisations, sont surtout utilisées pour l'étude des propriétés magnétiques, optiques, et peuvent aussi être ajoutées pour accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la forme du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases introduites par Pople, sont caractérisées par les symboles:

- n-ijG pour les bases DZ.
- n-ijkG pour les bases TZ.

$n$  étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n-ijG\*\*.

## I.7 Les effets relativistes

Normalement, la base théorique de la chimie est l'équation de Schrödinger non relativiste. On y ajoute le postulat du spin de l'électron et les concepts qui lui sont apparentés, comme le principe d'exclusion de Pauli. Bien que ce dernier apparaisse alors comme une <addition> pour que la théorie fonctionne, la plus grande partie de la chimie théorique a été construite sur cette base. L'approche relativiste correspondante conduit à l'équation de Dirac. Celle-ci donne directement quatre nombres quantiques, bien que le nombre principal  $n$  soit le même dans les deux théories. Le traitement relativiste conduit à un grand nombre d'effets nouveaux, aussi bien descriptif que théorique, dont la plupart peuvent habituellement être négligés avec une faible perte de précision et un gain important de commodité. Il y a cependant deux exceptions à cette généralisation. L'une est le couplage spin-orbite. L'autre vient du fait que les effets relativistes deviennent de plus importants lorsque le numéro atomique augmente. Les électrons  $s$  (et dans une moindre mesure les électrons  $p$ ) accélèrent considérablement lorsqu'ils approchent du noyau, et on ne peut plus ignorer leur vitesse par rapport à la vitesse de la lumière. On a estimé que pour le mercure ( $Z=80$ ), la vitesse d'un électron  $1s$  est supérieure à la moitié de la vitesse de la lumière. Cela conduit à une augmentation d'environ 20% de la masse de l'électron et à une diminution d'environ 20% de la taille de l'orbitale. Dans le cas le plus simple, on peut dire que les orbitales  $s$  et  $p$  se contractent et que les orbitales  $d$  et  $f$  se dilatent quelque peu. Les relativistes directes sur les orbitales  $d$  et  $f$  sont faible car ces orbitales n'ont pas de densité électronique au voisinage du noyau. L'effet relativiste croît approximativement comme  $Z^2$ , et c'est la raison pour son importance pour les éléments lourds. L'effet relativiste se produit le long de la sixième période du tableau périodique, il commence à devenir important au voisinage de  $Z=60-70$ .

- ❖ Lorsque les systèmes étudiés contiennent des atomes lourds, la correction relativiste est décomposée en deux termes [9.10] :

1-L'un concerne les effets relativistes scalaires qui sont la conséquence de l'accroissement relativiste de la masse des particules en fonction de leurs vitesses.

2-L'autre concerne les effets relativistes vectoriels (couplage spin-orbite), qui résultent de l'interaction du spin d'électron avec le champ magnétique créé par les autres charges (les autres électrons et le noyau).

❖ IL y a deux manières différentes pour tenir compte des effets relativistes :

- En utilisant le formalisme Pauli dans le cadre de la théorie de perturbation du premier ordre (Hamiltonien de Pauli).

$$\hat{H}_{Pauli} = \hat{H}_{non-r} - \frac{P^4}{8m^3C^2} + \frac{1}{8mC^2} (\vec{\nabla}^2 \hat{V}) + \frac{1}{4mC^2} \vec{\sigma} [(\vec{\nabla} \hat{V} \times \vec{P})] \quad (54)$$

Où le premier terme est l'hamiltonien non-relativiste et le deuxième terme est le terme scalaire de Darwin qui décrit le mouvement oscillatoire de l'électron autour de sa position moyenne. Le troisième terme est le terme scalaire masse-vitesse qui représente la correction de l'énergie due à la variation relativiste de la masse avec la vitesse. Le dernier terme représente l'interaction spin-orbite.

-En utilisant le formalisme ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) pour tenir compte de l'effet relativiste du potentiel de cœur. Les termes de corrections relatifs aux interactions spin-orbite sont considérés. Dans ce cas on ajoute à la fin de l'optimisation de géométrie un scalaire dû au deuxième terme de l'hamiltonien ZORA [9.10].

$$\hat{H}_{ZORA} = \hat{H}_{non-r} - \frac{1}{8m^2C^2} (\sigma \cdot P)V(\sigma \cdot P) \quad (55)$$

La différence entre l'hamiltonien de Pauli et de ZORA est que ce dernier ne contient pas le terme masse-vitesse ; il ne contient qu'une partie du terme de Darwin mais il inclut toute l'interaction spin-orbite.

# Chapitre III

## *Résultats et discussions*

# I. Spectroscopie d'absorption électronique du complexe $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

## I.1 Etudes géométrique et orbitalaire

D'après les résultats expérimentaux, la géométrie du complexe méthyle penta carbonyle manganèse  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  se caractérise par une symétrie  $C_s$  (Fig III.1). En se basant sur cette géométrie nous avons réalisé des calculs d'optimisation de géométrie au niveau DFT. Dans un premier temps nous avons effectué un calcul d'optimisation avec le logiciel Gaussian 09 au niveau DFT/B3LYP, en utilisant la base 6-31G\* pour décrire les électrons des atomes (H, C, O et Mn). La deuxième série de calcul a été réalisée avec le logiciel ADF au niveau DFT/PB86-D avec la base d'orbitale de type *valence Triple Zeta* Polarisé (TZP) avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA) implémenté dans ADF. Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales (Tableau III.1). Les structures géométriques calculées du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  possèdent une symétrie  $C_s$  similaire à la structure expérimentale [19]. La longueur des liaisons Manganèse-Carbone équatorial ( $\text{Mn-C}_{\text{éq}}$ ) calculée, est proche de celle obtenue expérimentalement. Pour la liaison Manganèse-Carbone axiale ( $\text{Mn-C}_{\text{ax}}$ ) calculée et déterminée expérimentalement sont identiques. Les distances Manganèse-Carbone méthyle ( $\text{Mn-C}_{\text{met}}$ ) calculées sont très proches aux distances obtenues expérimentalement [19]. Les liaisons Carbone-Oxygène (C-O) ont des valeurs proches de celles obtenues par l'expérience. L'angle  $\angle \text{C}_{\text{éq}}\text{Mn}\text{C}_{\text{ax}}$  calculé ( $95.48^\circ$ ) et déterminé expérimentalement ( $94.7^\circ$ ) sont proches. A cause de l'interaction entre le ligand carbonyl axiale et les quatre ligands carbonyles équatoriaux l'angle  $\angle \text{C}_{\text{met}}\text{Mn}\text{C}_{\text{éq}}$  est de  $84.50^\circ$  inférieur à  $90^\circ$ . Pour les angles  $\angle \text{C}_{\text{éq}}\text{Mn}\text{C}_{\text{éq}}$  sont égaux à  $90^\circ$ .

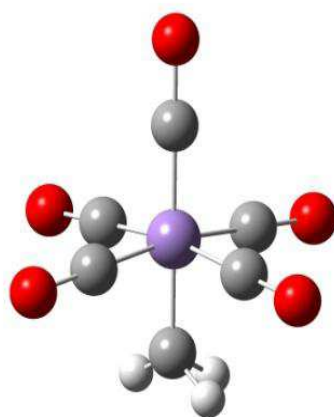


Figure III.1: La structure géométrique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .

Tableau III.1: Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  (Les distances en Å, les angles en degré °).

$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$			
	B3LYP	PB86-D	Expérience
Mn-C <sub>met</sub>	2.189	2.210	2.185
Mn-C <sub>eq</sub>	1.854	1.841	1.860
Mn-C <sub>ax</sub>	1.826	1.826	1.820
C <sub>eq</sub> -O	1.147	1.155	1.141
C <sub>ax</sub> -O	1.152	1.159	1.141
$\angle \text{C}_{\text{eq}}\text{MnC}_{\text{ax}}$	95.49	94.8	94.70
$\angle \text{C}_{\text{met}}\text{MnC}_{\text{eq}}$	84.50	85.3	85.50
$\angle \text{C}_{\text{eq}}\text{MnC}_{\text{eq}}$	90.00	89.9	90.00

A fin de déterminer les orbitales d du métal nous avons utilisé la table de caractère du groupe ponctuel  $C_s$ , d'après cette dernière les orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  ont une symétrie  $a''$  et les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  ont une symétrie  $a'$ .

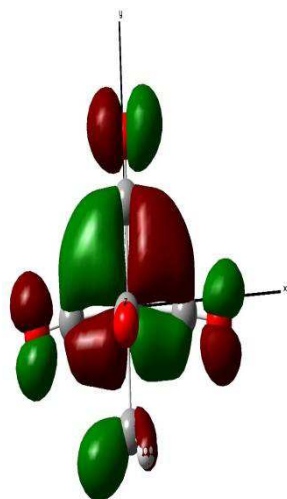
$C_s$	$E$	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

L'état fondamental du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  est un état singulet  $^1A'$ , il correspond à la configuration électronique  $(\sigma_{\text{Mn-met}})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{xy})^2$  de symétrie  $a', a'', a''$  et  $a'$  respectivement (Fig III.2), les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dégénérées. Les plus basses orbitales vacantes LUMOs sont les orbitales antiliantes  $\pi_{\text{CO}}^*$  (ligand  $\pi$ -accepteur), ils sont délocalisées sur les ligands carbonyles, sauf l'orbitale antiliante  $\sigma_{\text{Mn-met}}^*$ . Le tableau III.2 présente la nature des orbitales HOMOs et LUMOs de ce complexe avec leurs énergies calculées avec B3LYP et PB86-D.

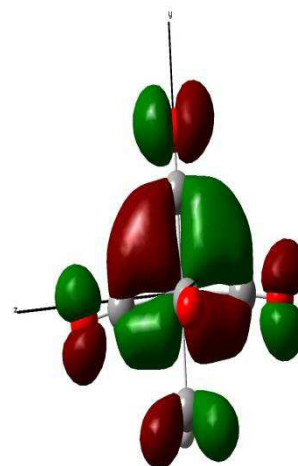


**Tableau III.2:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMOs du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ .

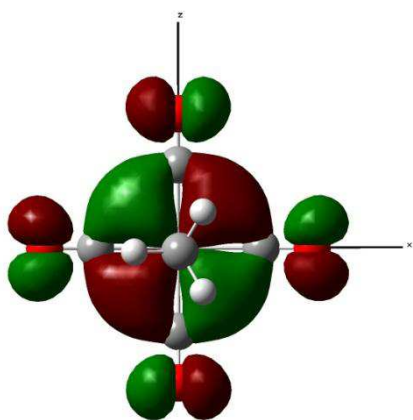
CH <sub>3</sub> Mn(CO) <sub>5</sub>			
	Orbitales	Symétrie	Energie eV
<b>B3LYP</b>			
LUMO+3	$\pi_{CO}^*$	a'	-0.13092
LUMO+2	$\sigma_{Mn-CO}^*$	a'	-0.13795
LUMO+1	$\pi_{CO}^*$	a''	-0.13976
LUMO	$\pi_{CO}^*$	a'	-0.14254
HOMO	$d_{xy}$	a'	-0.28456
HOMO-1	$d_{yz}$	a''	-0.31494
HOMO-2	$d_{xz}$	a''	-0.032924
HOMO-3	$\sigma_{Mn-met}$	a'	-0.32834
<b>PB86-D</b>			
LUMO+3	$\sigma_{Mn-CO}^*$	a'	-6.896
LUMO+2	$\pi_{CO}^*$	a'	-5.422
LUMO+1	$\pi_{CO}^*$	a''	-5.422
LUMO	$\pi_{CO}^*$	a'	-5.422
HOMO	$d_{xy}$	a'	-6.896
HOMO-1	$d_{yz}$	a''	-6.896
HOMO-2	$\sigma_{Mn-met}$	a'	-5.422
HOMO-3	$d_{xz}$	a''	-6.896



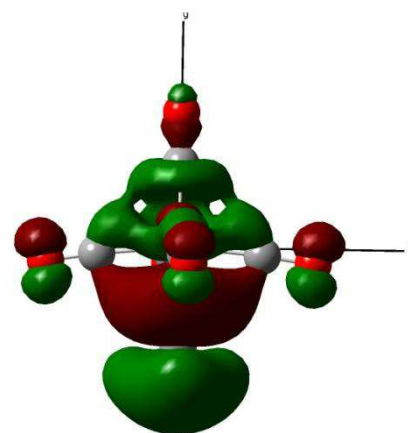
$d_{xy} a'$



$d_{yz} a''$

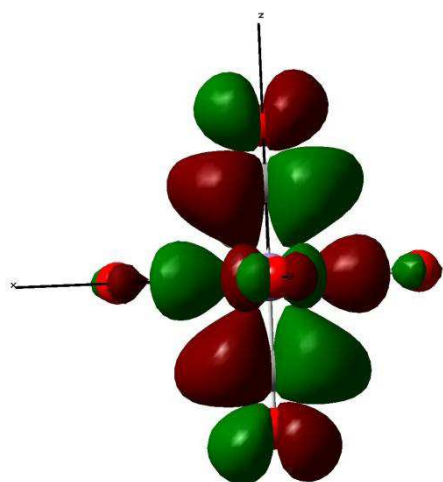


$d_{xz} a''$

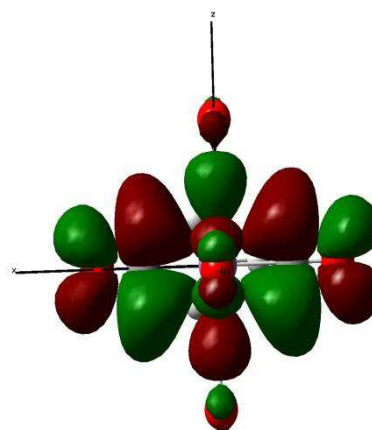


$\sigma_{Mn-metal} a'$

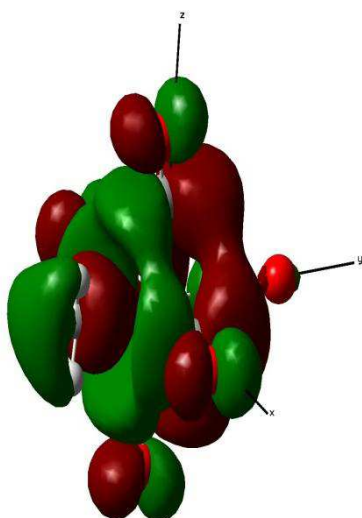
Figure III. 2: Les iso-surfaces des orbitales HOMOs du complexe  $CH_3Mn(CO)_5$



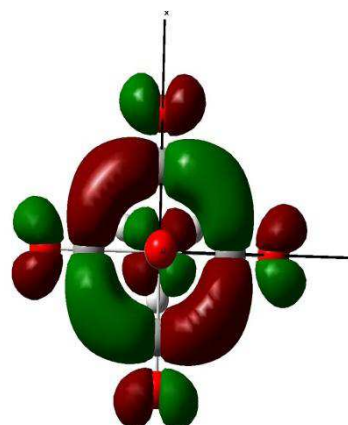
$\pi_{CO}^* a'$



$\pi_{CO}^* a''$



$\sigma_{Mn-met}^* a'$



$\pi_{CO}^* a'$

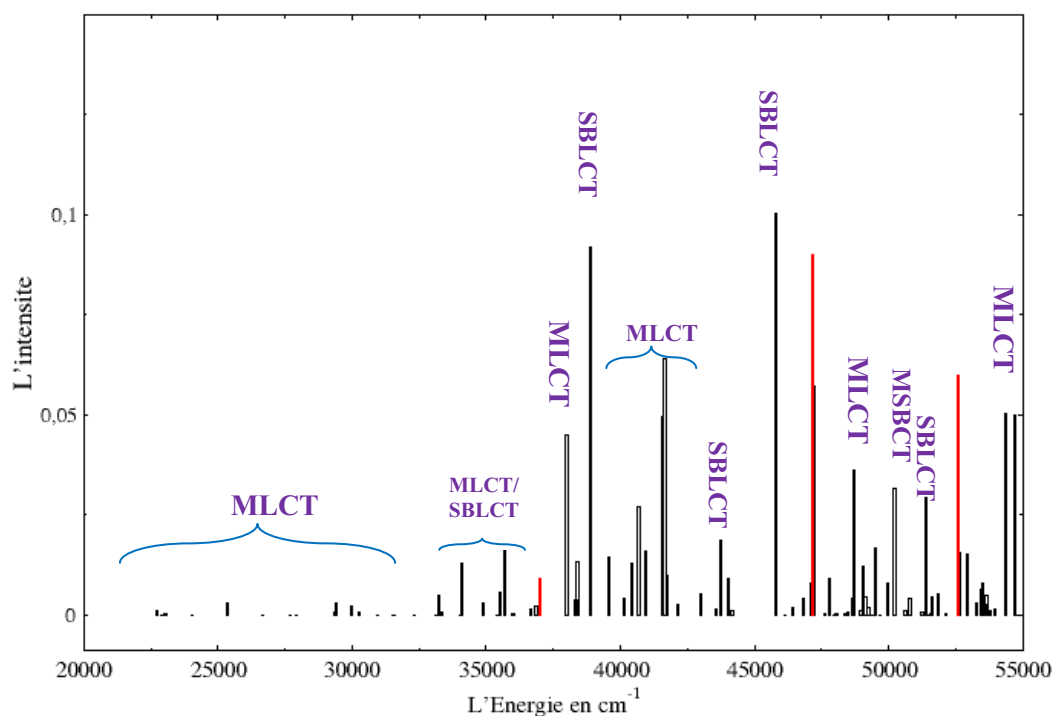
Figure III.3: Les iso-surfaces des orbitales LUMOs du complexe  $CH_3Mn(CO)_5$ .

## I.2 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/B3LYP

Les énergies d'excitation calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leurs forces d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT pour étudier le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Les premiers calculs ont été effectués avec le programme Gaussian avec le fonctionnel B3LYP, le tableau suivant montre les états excités singulets du complexes  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  calculés avec la fonctionnelle B3LYP.

**Tableau III. 3:** Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	$\Delta E$ en $\text{cm}^{-1}$	$f$
$^1\text{A}'$	MLCT	$d_{xz,xy} \rightarrow \pi_{CO}^*$	30278.86	0.0008
$^1\text{A}''$	MLCT/SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	34895.57	0.0001
		$d_{xz} \rightarrow \pi_{CO}^*$		
$^1\text{A}'$	MLCT/SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \sigma_{Mn-met}^*$	36675.64	0.0032
		$d_{xz} \rightarrow \pi_{CO}^*$		
$^1\text{A}''$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	36851.47	0.0014
$^1\text{A}''$	MLCT	$d_{xz,xy} \rightarrow \pi_{CO}^*$	38002.42	0.0024
$^1\text{A}'$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	39567.94	0.0449
$^1\text{A}'$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	42141.66	0.0144
$^1\text{A}'$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	44038.68	0.0026
$^1\text{A}''$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	46116.36	0.0186
$^1\text{A}'$	MLCT	$d_{xz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	48041.61	0.0019
$^1\text{A}''$	MSBCT	$d_{yz} \rightarrow \sigma_{Mn-met}^*$	50212.04	0.0003
$^1\text{A}'$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	52912.39	0.0043
$^1\text{A}''$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	55348.05	0.0504



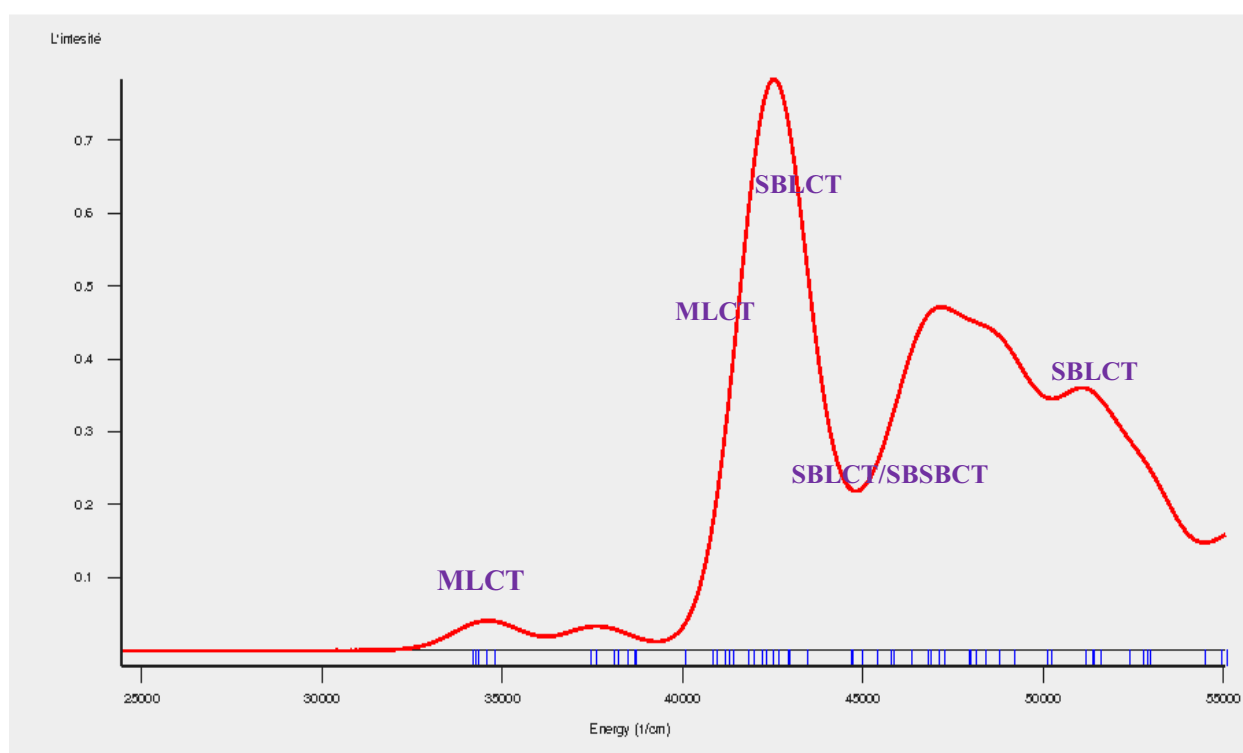
**Figure III.4:** Spectre d'absorption du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en noir), les absorptions observées expérimentalement (en rouge).

Le spectre d'absorption expérimental du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  commence à  $37000 \text{ cm}^{-1}$ . Il comporte deux pics intenses à  $47200 \text{ cm}^{-1}$  et  $53300 \text{ cm}^{-1}$ .

Les calculs théoriques donnent un spectre d'absorption dans lequel le premier état excité  $A'$  est calculé à  $25368.55 \text{ cm}^{-1}$  avec une force d'oscillateur 0.0031. Il possède un caractère MLCT pur. Les transitions centrées sur le métal sont calculées à  $34895.57 \text{ cm}^{-1}$  à  $36675.64 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit d'un état  $^1A''$  et  $^1A'$  respectivement de caractère mixte MLCT/MSBCT *metal to sigma bond charge transfer* ( $d_{xz} \rightarrow \pi_{CO}^*$  et  $\sigma_{\text{Mn-met}} \rightarrow \sigma_{\text{Mn-met}}^*$ ) avec une force d'oscillateur de 0.0001 et 0.0014. L'état  $A''$  calculé à  $38002.42 \text{ cm}^{-1}$  est dominé par un caractère MLCT. Les deux pics les plus intenses calculés à  $39567.94 \text{ cm}^{-1}$  et  $46116.36 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à deux états  $A'$  et  $A''$  respectivement, ils possèdent le même caractère SBLCT avec des forces d'oscillateur 0.0449 et 0.0186 entre ces deux il existe un autre pic à  $42820 \text{ cm}^{-1}$  qui a un caractère MLCT avec une transition de type  $d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$  alors que la bande la plus intense du spectre expérimental apparaît à  $47200 \text{ cm}^{-1}$  [19].

### I.3 Etude du spectre d'absorption électronique au niveau TD-DFT/PB86-D

La figure suivante présente le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  calculé au niveau TD-DFT/PB86-D en utilisant la base ATZP avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA) implémenté dans ADF. Approximativement le spectre obtenu a une allure proche de celle obtenue au niveau TD-DFT/B3LYP.



**Figure III.5:** Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/PB86-D.

Le spectre commence avec une absorbance minimale à  $34251 \text{ cm}^{-1}$ , il s'agit d'un état  $A'$  qui adopte un caractère MLCT avec une force d'oscillateur 0.8901. L'intensité des bandes devient considérable entre  $40000$  et  $45500 \text{ cm}^{-1}$ , à  $42205.38 \text{ cm}^{-1}$  c'est le caractère MLCT qui caractérise l'état  $A''$  avec une excitation de type  $d_{xz,yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$  avec une force d'oscillateur  $0.3616 \cdot 10^{-1}$ . L'état  $A'$  calculé à  $45402.56 \text{ cm}^{-1}$  ( $f=0.6105 \cdot 10^{-2}$ ) possède un caractère mixte SBLCT/

SBSBCT correspondant aux transitions  $\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$  et  $\sigma_{Mn-met} \rightarrow \sigma_{Mn-met}^*$ . Le (Tableau III.4) détail les états excités du complexe  $CH_3Mn(CO)_5$ .

**Tableau III.4** :Les énergies des transitions (cm-1) des états excités singulets du complexe  $CH_3Mn(CO)_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/BP86-D.

Etat	Caractère	Excitation	$\Delta E$ en $cm^{-1}$	$f$
$^1A''$	MLCT	$d_{xy} \rightarrow \pi_{CO}^*$	34808.47	$0.2408 \cdot 10^{-1}$
$^1A''$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	37445.90	$0.1279 \cdot 10^{-2}$
$^1A'$	MLCT/MSBCT	$d_{xy} \rightarrow \pi_{CO}^*$	38240.36	$0.1538 \cdot 10^{-2}$
		$d_{xy} \rightarrow \sigma_{Mn-met}^*$		
$^1A''$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	42205.38	0.3213
$^1A''$	MLCT	$d_{xz,yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	42.515.90	0.1544
$^1A'$	SBLCT/SBSBCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	42986.93	0.2267
		$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \sigma_{Mn-met}^*$		
$^1A''$	MLCT	$d_{yz,xz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	46.877.18	0.1777
$^1A'$	MLCT/SBLCT	$d_{xy} \rightarrow \pi_{CO}^*$	49207.88	0.1789
		$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$		
$^1A'$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	51208.14	0.2380
$^1A'$	SBLCT	$\sigma_{Mn-met} \rightarrow \pi_{CO}^*$	52988.20	0.1562

## II. Spectroscopie d'absorption électronique du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$

### II.1 Etude géométrique et orbitale du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$

Le complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  adopte une symétrie  $C_{4v}$  (FigIII.6), partant de cette symétrie on a effectué des calculs d'optimisation de géométrie au niveau DFT, premièrement nous avons effectué un calcul d'optimisation avec logiciel Gaussian 09 au niveau DFT/B3LYP, on a utilisé la base 6-31G\* pour décrire les atomes. La deuxième série de calcul ont été effectués avec le programme ADF au niveau DFT/PB86-D avec la base d'orbitale de type (TZP), Les effets relativistes ont été pris en compte par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA) implémenté dans ADF. Pour ce complexe, les auteurs n'ont pas donné des détails sur la structure géométrique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.5).

**Tableau III. 5:** Paramètres géométriques calculés de  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  au niveau DFT/B3LYP et DFT/PB86-D (Les distances en Å, les angles en degré °).

	$\text{ClMn}(\text{CO})_5$	
	B3LYP	PB86-D
Mn-Cl	2.401	2.210
Mn- $C_{\text{eq}}$	1.879	1.841
Mn- $C_{\text{ax}}$	1.810	1.826
$C_{\text{eq}}$ -O	1.142	1.155
$C_{\text{ax}}$ -O	1.150	1.159
$\angle C_{\text{eq}}\text{Mn}C_{\text{ax}}$	94.49	94.8
$\angle \text{ClMn}C_{\text{eq}}$	85.88	85.3
$\angle C_{\text{eq}}\text{Mn}C_{\text{eq}}$	89.70	89.9



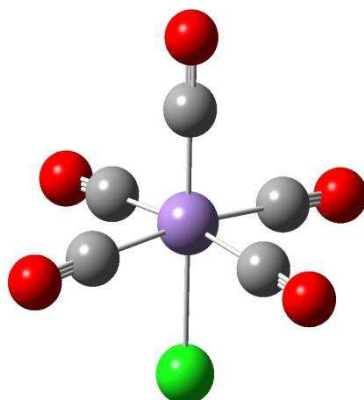


Figure III.6 : La structure géométrique du complexe  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ .

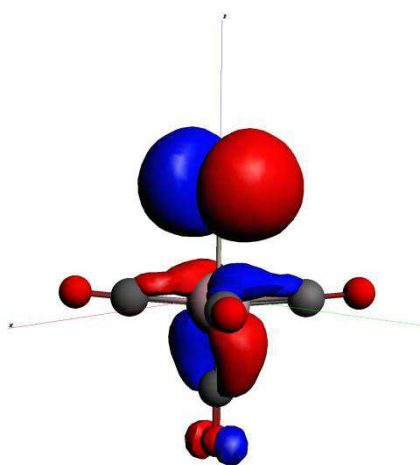
A fin de déterminer les orbitales d du métal ; nous avons utilisé la table de caractère du groupe ponctuel  $C_{4v}$  comme une référence, d'après cette dernière les orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  ont une symétrie e, l'orbitale  $d_{xy}$  a une symétrie  $b_2$ , l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  a une symétrie  $b_1$  et la cinquième orbitale  $d_{z^2}$  a une symétrie  $a_1$ .

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

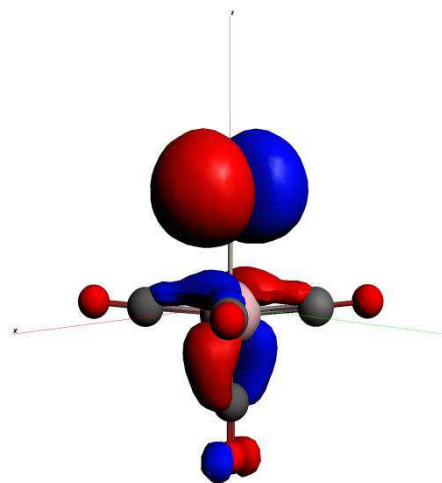
L'état fondamental du complexe  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  est un état singulet  $^1A_1$ , il correspond à la configuration électronique  $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^2$  de symétrie e, e, b et e respectivement (Fig III.7). Les orbitales HOMO  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dégénérées. Les plus basses orbitales vacantes LUMOs sont les orbitales antiliantes  $\pi_{CO}^*$ , ils sont délocalisées sur les ligands carbonyles, sauf l'orbitale antiliante  $\sigma_{Mn-CO_{eq}}^*$ . Le tableau (III.2) présente la nature des orbitales HOMOs et LUMOs de ce complexe avec leurs énergies calculées avec B3LYP et PB86-D.

**Tableau III.6:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

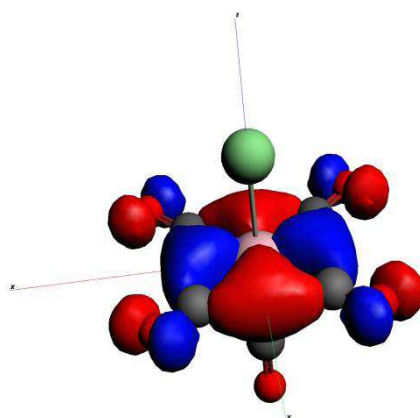
$\text{ClMn}(\text{CO})_5$			
	Orbitales	Symétrie	Energie eV
<b>B3LYP</b>			
LUMO+5	$\sigma_{\text{Mn-CO}_{\text{eq}}}^*$	$e_1$	-0.03795
LUMO+4	$\pi_{\text{CO}}^*$	$b_2$	-0.04838
LUMO+3	$\pi_{\text{CO}}^*$	$b_1$	-0.06409
LUMO+2	$\sigma_{\text{Mn-CO}_{\text{eq}}}^*$	$e_1$	-0.06957
LUMO+1	$\sigma_{\text{Mn-CO}_{\text{eq}}}^*$	$e_1$	-0.06957
LUMO	$p_{\text{Cl}} + \pi_{\text{CO}}^*$	$a_1$	-0.07690
HOMO	$p_{\text{Cl}} + d_{yz}$	$e_1$	-0.19771
HOMO-1	$p_{\text{Cl}} + d_{xz}$	$e_1$	-0.19771
HOMO-2	$d_{x^2-y^2}$	$b_1$	-0.29492
HOMO-3	$p_{\text{Cl}} + d_{yz}$	$e_1$	-0.36404
HOMO-4	$p_{\text{Cl}} + d_{xz}$	$e_1$	-0.36404
HOMO-5			
<b>PB86-D</b>			
LUMO+5	$\sigma_{\text{Mn-CO}_{\text{eq}}}^*$	$b_2$	-2.500
LUMO+4	$\pi_{\text{CO}}^*$	$b_2$	-2.620
LUMO+3	$\pi_{\text{CO}}^*$	$b_1$	-2.660
LUMO+2	$\pi_{\text{CO}}^*$	$e_1$	-2.879
LUMO+1	$\pi_{\text{CO}}^*$	$e_1$	-2.879
LUMO	$p_{\text{Cl}} + \pi_{\text{CO}}^*$	$a_1$	-3.698
HOMO	$p_{\text{Cl}} + d_{yz}$	$e_1$	-6.434
HOMO-1	$p_{\text{Cl}} + d_{xz}$	$e_1$	-6.434
HOMO-2	$d_{x^2-y^2}$	$b_1$	-7.667
HOMO-3	$p_{\text{Cl}} + d_{yz}$	$e_1$	-7.686
HOMO-4	$p_{\text{Cl}} + d_{xz}$	$e_1$	-7.686



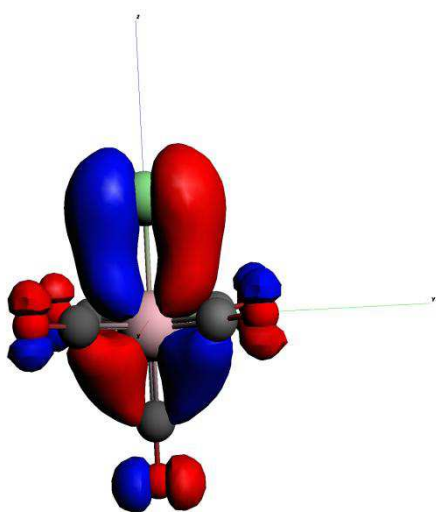
$d_{yz} + P_{Cl}$  E



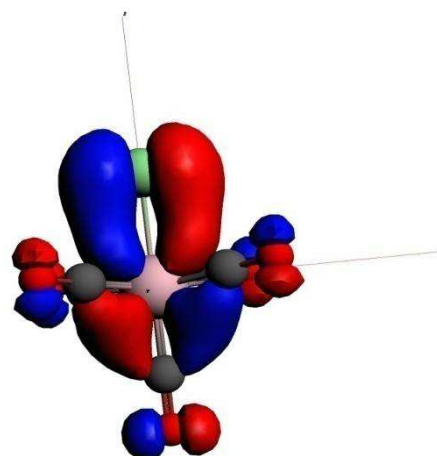
$d_{xz} + P_{Cl}$  E



$d_{x^2-y^2}$  B



$d_{yz} + P_{Cl}$  E



$d_{xz} + P_{Cl}$  E

Figure III.7: Les iso-surfaces des orbitales HOMOs du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .

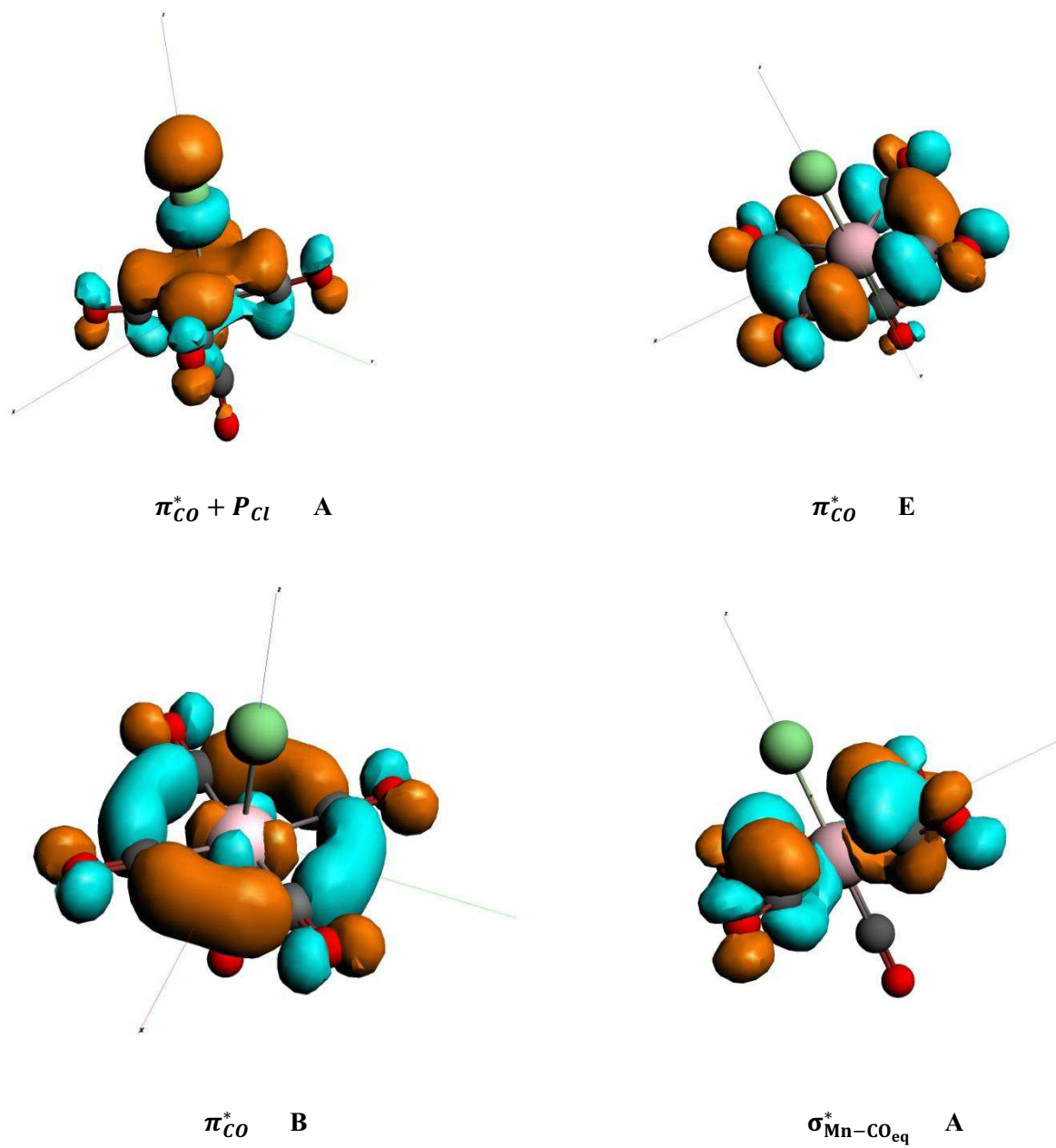
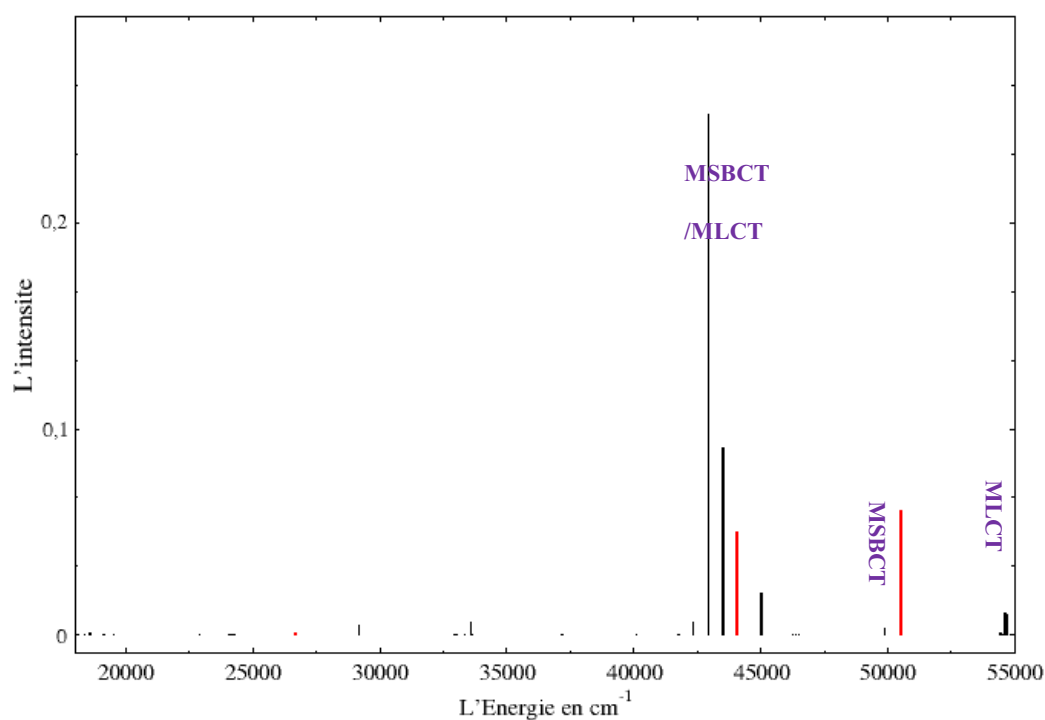


Figure III.8: Les iso-surfaces des orbitales LOMOs du complexe  $[Mn(CO)_5]^+$ .

## II.2 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/B3LYP

La figure suivante présente les énergies d'excitation calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leurs forces d'oscillateur. Le calcul a été effectué avec la méthode TD-DFT. La première série de calcul a été effectuée avec le programme Gaussian avec le fonctionnel B3LYP avec la base 6-31G(d) pour décrire les atomes Mn, C et O et pour le chlore la base 6-31+G(d). Le tableau (III.7) montre les états excités singulets du complexes  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ .



**Figure III.9:** Spectre d'absorption du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP (en noir), les absorptions obtenues expérimentalement (en rouge).

Le spectre d'absorption expérimental du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  est caractérisé par la présence des pics intenses enregistrés à  $\sim 44000 \text{ cm}^{-1}$  et  $51000 \text{ cm}^{-1}$  [20].

Les deux états  $E(f = 0.2101)$  et  $A_1(f = 0.1303)$  calculés à  $44007.35 \text{ cm}^{-1}$  et  $49873.29 \text{ cm}^{-1}$ , possèdent un caractère mixte MLCT/MSBCT et MSBCT pur respectivement.

**Tableau III.7:** Les énergies des transitions (cm<sup>-1</sup>) des états excités singulets du complexe ClMn(CO)<sub>5</sub> et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	Caractère	Excitation	$\Delta E$ en cm <sup>-1</sup>	$f$
E	MSBCT	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma_{Mn-C}^*(eq)$	42332.01	0.0063
E	MLCT	$d_{xz,yz} + P_{Cl} \rightarrow \sigma_{Mn-C}^*(eq)$ $d_{xz,yz} + P_{Cl} \rightarrow \pi_{CO}^*$	42936.92	0.2523
E	MSBCT/MLCT	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma_{Mn-C}^*(eq)$ $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{CO}^*$	43507.16	0.0905
E	MSBCT/MLCT	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma_{Mn-C}^*(eq)$ $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{CO}^*$	44007.35	0.2101
A1	MSBCT	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \sigma_{Mn-C}^*(eq)$	49873.29	0.1303
E	MLCT	$d_{yz} + P_{Cl} \rightarrow \pi_{CO}^*$ $d_{yz} + P_{Cl} \rightarrow \pi_{CO}^* + P_{Cl}$	54603.73	0.1206

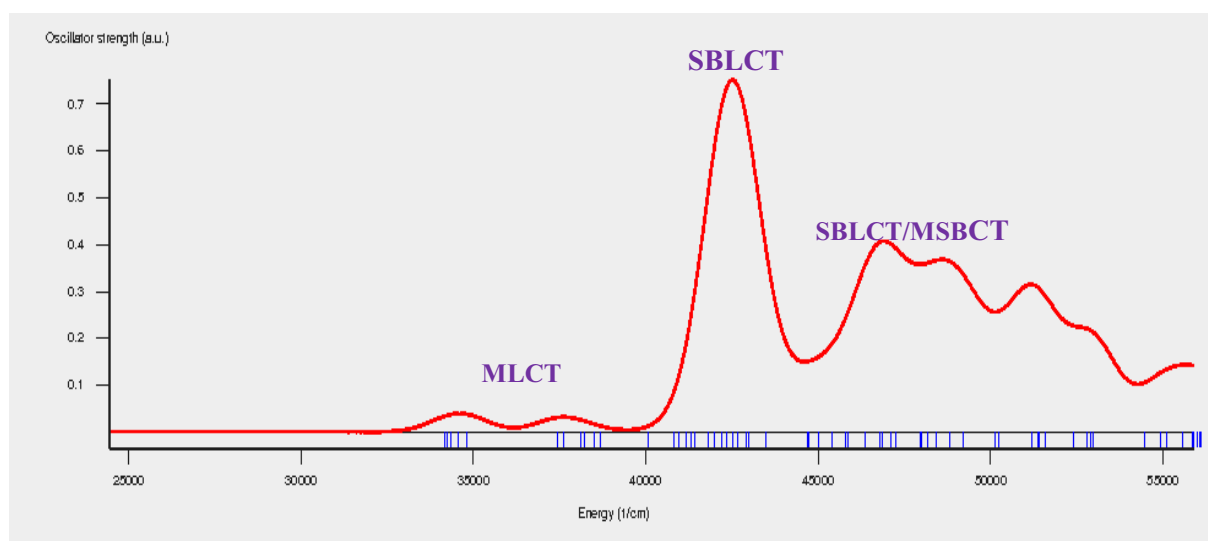
### II.3 Etude du spectre d'absorption électronique $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ au niveau TD-DFT/PB86-D

Le spectre présente l'absorption électronique du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  calculé au niveau TD-DFT/PB86-D en utilisant la base ATZP avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA). Les énergies des transitions électroniques vers les états singulets du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  sont reportées dans le tableau (III.8).

**Tableau III. 8:** Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PB86-D.

Etat	Caractère	Excitation	$\Delta E$ en $\text{cm}^{-1}$	$f$
E	MLCT	$d_{xz,yz} + \text{P}_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^* + \text{P}_{\text{Cl}}$	33317,152	$0.1460 \cdot 10^{-1}$
A1	MSBCT	$d_{xz,yz} + \text{P}_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma_{\text{Mn-C}}^*(eq)$	28476,3734	$0.2160 \cdot 10^{-2}$
A1	MLCT	$d_{xz,yz} + \text{P}_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	35118,1882	$0.9611 \cdot 10^{-2}$
A1	MLCT/SBLCT	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$ $\sigma_{\text{Mn-cl}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^* + \text{P}_{\text{Cl}}$	51548,5093	2.455
E	MLCT	$d_{xz,yz} + \text{P}_{\text{Cl}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$ $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^* + \text{P}_{\text{Cl}}$ $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$	46629,3336	$0.866 \cdot 10^{-1}$
E	SBLCT/MSBCT	$\sigma_{\text{Mn-cl}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$ $d_{xz,yz} + \text{P}_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma_{\text{Mn-C}}^*(eq)$	48615,8772	$0.7869 \cdot 10^{-1}$
A1	SBLCT	$\sigma_{\text{Mn-cl}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^* + \text{P}_{\text{Cl}}$	43985,1103	$0.7605 \cdot 10^{-1}$
A1	MLCT	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^* + \text{P}_{\text{Cl}}$	54982.014	$0.687 \cdot 10^{-1}$
E	MSBCT	$d_{xz,yz} + \text{P}_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma_{\text{Mn-C}}^*(eq)$	563210.2	0.0351

Les résultats théoriques indiquent que le complexe chloro-penta carbonyles manganèse commence à absorber à  $33317,152 \text{ cm}^{-1}$  avec un caractère MLCT pur tandis qu'expérimentalement il commence à absorber à  $43000 \text{ cm}^{-1}$ . On peut dire alors que le début du spectre théorique et celui du spectre expérimental sont incomparables énergétiquement. L'intervalle énergétique  $46400 \text{ cm}^{-1} - 48900 \text{ cm}^{-1}$  est caractérisé par une série de transitions énergétiques avec des forces d'oscillateur entre  $0.7869 \cdot 10^{-1}$  et  $0.7869 \cdot 10^{-1}$ . Les transitions électroniques de type  $d_{xz,yz} + P_{Cl} \rightarrow \pi_{CO}^*$ ,  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{CO}^* + P_{Cl}$  et  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{CO}^*$  responsables de la bande la plus intense est calculée à  $46629,3336 \text{ cm}^{-1}$  de l'état E et un caractère MLCT. Pour  $43985,11 \text{ cm}^{-1}$  c'est le caractère SBLCT qui caractérise l'état  $A_1$  avec une excitation de type  $\sigma_{Mn-Cl} \rightarrow \pi_{CO}^* + P_{Cl}$  et une force d'oscillateur  $0.7605 \cdot 10^{-1}$ . Et pour  $54982,014 \text{ cm}^{-1}$ , l'état  $A_1$  possède un caractère MLCT avec une d'excitation de type  $d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_{CO}^* + P_{Cl}$  de force d'oscillateur  $0.687 \cdot 10^{-1}$ . La dernière bande intense correspond à l'état E avec une énergie égale à  $563210,2 \text{ cm}^{-1}$  avec un caractère MSBCT.



**Figure III.10:** Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  obtenu au niveau TD-DFT/PB86-D.

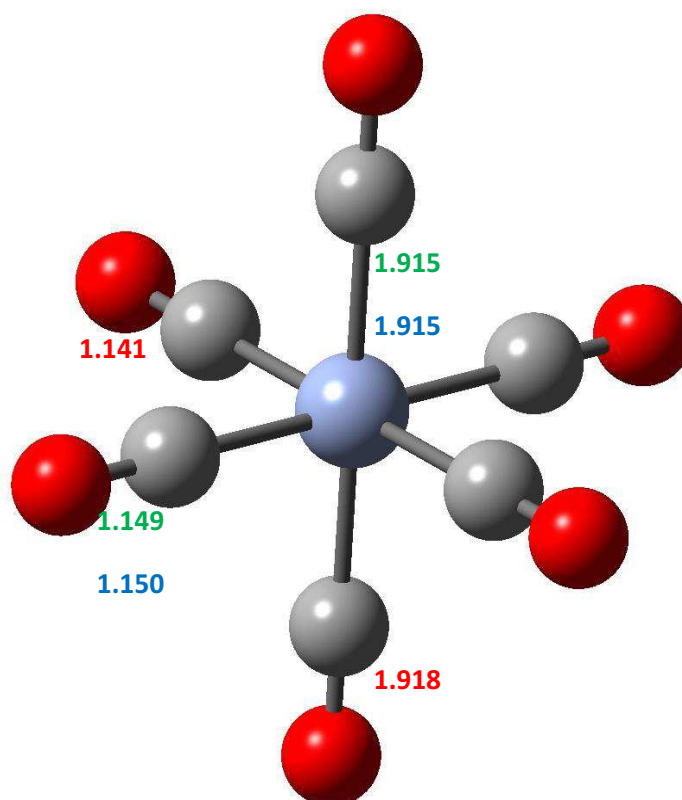


### III. Spectroscopie d'absorption électronique du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$

#### III.1 Etudes géométrique et orbitalaire

Les résultats expérimentaux annoncent que la géométrie du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  adopte une symétrie  $O_h$  (Fig III.1). Avec cette géométrie nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie avec le logiciel Gaussian 09 au niveau DFT/B3LYP, en utilisant la base 6-31G\* pour décrire les électrons des atomes (C, O et Cr). La deuxième série de calcul a été réalisée avec le logiciel ADF au niveau DFT/PB86-D avec une base de type *valence Triple Zeta* Polarisé (TZP) avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA). La figure suivante décrit les valeurs obtenues après les calculs.

En général, les résultats théoriques sont identiques avec ceux obtenus expérimentalement [21].



**Figure III.11:** La structure géométrique du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ; les valeurs calculées avec DFT/B3LYP en vert, avec DFT/PB86-D en bleu et en rouge les valeurs expérimentales.

La table de caractère du groupement ponctuel  $O_h$  nous donne une idée sur les orbitales du métal et leurs symétrie. Les calculs emploient le groupe ponctuel  $D_{2h}$  qui est un sous groupe abélien du groupement  $O_h$ . L'état fondamental du complexe  $Cr(CO)_6$  est un état singulet  $A_{1g}$ . les orbitales HOMO  $d_{xy}, d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dégénérées et possèdent une symétrie  $T_{2g}$ . Le tableau (III.9) décrit les HOMOs et les LUMOs calculées de ce complexe avec DFT/B3LYP et DFT/PB86.

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

**Tableau III.9:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMOs du complexe Cr(CO)<sub>6</sub>.

Cr(CO) <sub>6</sub>			
	Orbitales	Symétrie	Energie eV
<b>B3LYP</b>			
LUMO+1	$\pi_{CO}^*$	t <sub>1u</sub>	-0.5672
LUMO	$\pi_{CO}^*$	t <sub>1u</sub>	-0.5672
HOMO	d <sub>xy</sub>	t <sub>2g</sub>	-0.2337
HOMO`	d <sub>yz</sub>	t <sub>2g</sub>	-0.2337
HOMO``	d <sub>xz</sub>	t <sub>2g</sub>	-0.2337
HOMO-7	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	e <sub>g</sub>	-1.1490
<b>PB86-D</b>			
LUMO	$\pi_{CO}^*$	t <sub>1u</sub>	-2.647
HOMO	d <sub>xz</sub>	t <sub>2g</sub>	-6.627
HOMO`	d <sub>xy</sub>	t <sub>2g</sub>	-6.627
HOMO``	d <sub>yz</sub>	t <sub>2g</sub>	-6.627
HOMO-9	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	e <sub>g</sub>	-1.149

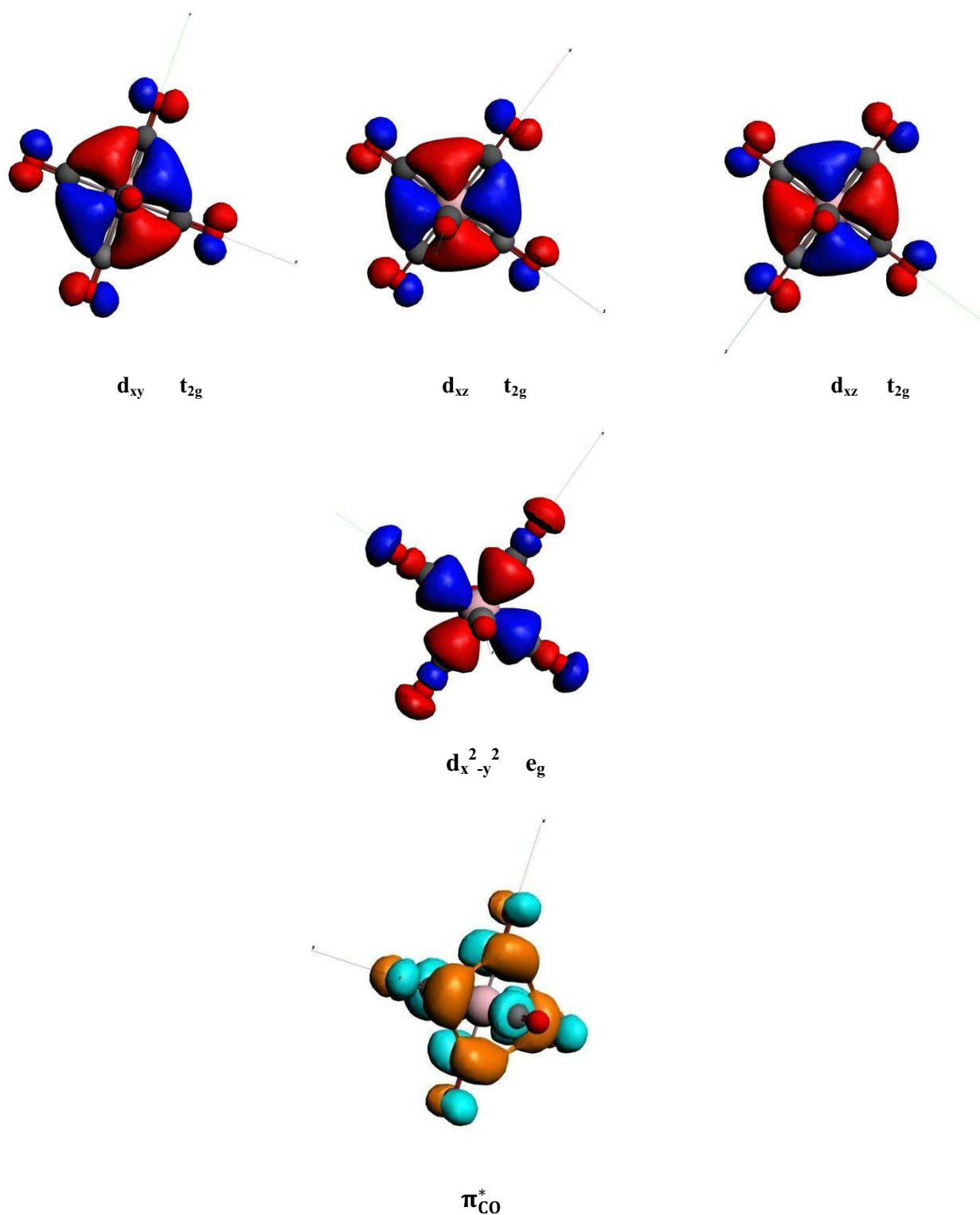


Figure III.12: Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe  $Cr(CO)_6$ .

### III.2 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ au niveau TD-DFT/B3LYP

Les calculs effectués avec Gaussian 09 au niveau TD-DFT/B3LYP donnent des résultats absurdes. Le programme ne donne pas la symétrie de la majorité des états excités. Et la plupart des états excités ont une force d'oscillateur nulle.

### III.3 Etude du spectre d'absorption du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ au niveau TD-DFT/BP86-D

Le spectre d'absorption électronique du complexe hexa carbonyle chrome  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (figure III.12), calculé au niveau TD-DFT/PB86-D en utilisant la base ATZP avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA). Les transitions énergétiques de ce complexes obtenues sont reportées dans le tableau (III.10).

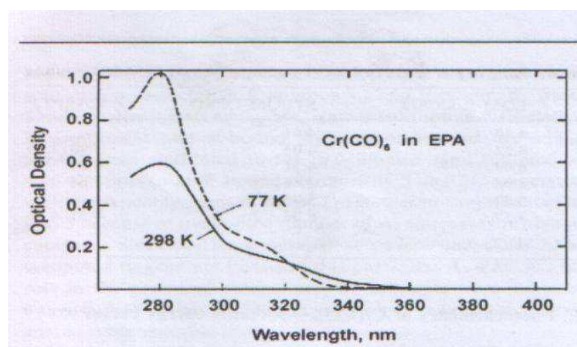


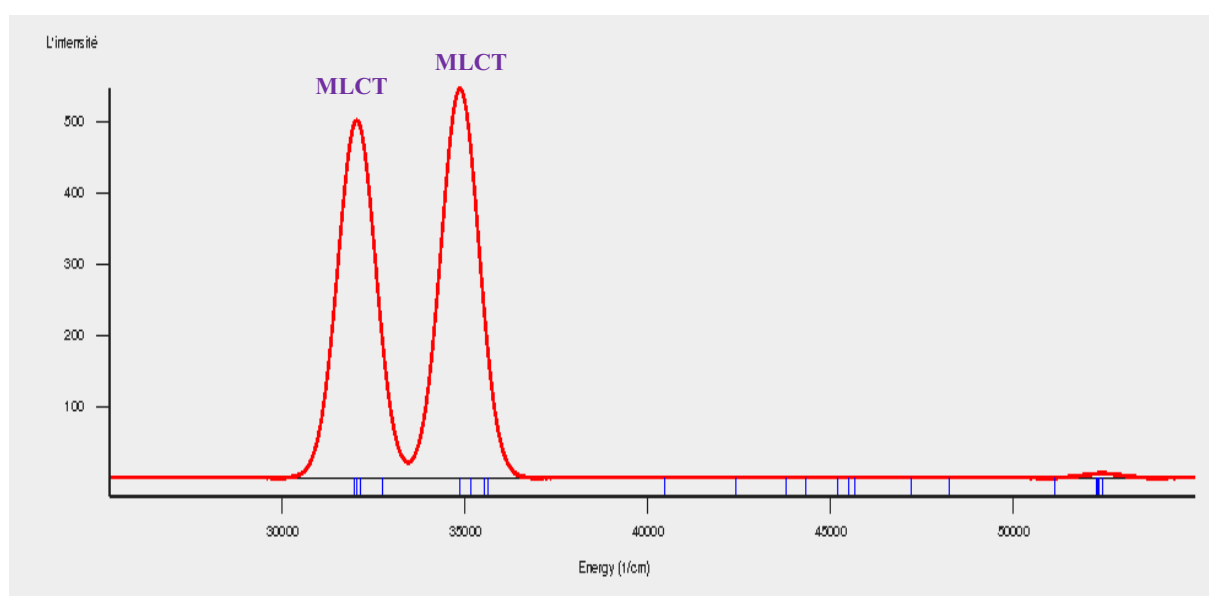
Figure III.13: Spectre expérimentale du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

Figure III.14: Les énergies des transitions ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états excités singulets du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PB86-D.

Etat	Caractère	Excitation	$\Delta E$ en $\text{cm}^{-1}$	$f$
$T_{1u}$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	32032.31	0.9703
$T_{1u}$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	34858.47	1.0570
$T_{1u}$	MLCT	$d_{yz} \rightarrow \pi_{CO}^*$	35342.00	$0.1208 \cdot 10^{-1}$

Le spectre d'absorption du complexe a calculé avec la fonctionnelle B3LYP commence à  $32032.31 \text{ cm}^{-1}$  avec une absorption de  $f=0.9703$  alors que le spectre expérimental commence à  $28000 \text{ cm}^{-1}$  [21].

Les états excités singulets calculés entre  $32032.31 \text{ cm}^{-1}$  et  $35342.0 \text{ cm}^{-1}$  possèdent un caractère MLCT pur de l'état  $T_{1u}$ . Il correspond à des excitations électroniques de l'orbitale  $d_{Cr}$  vers l'orbitale  $\pi_{CO}^*$ . Le spectre ne présente aucune transition électronique à partir de  $37000 \text{ cm}^{-1}$  avec des forces d'oscillateur nulles.



**Figure III.15:** Spectre électronique d'absorption du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  obtenu au niveau TD-DFT/PB86-D.

#### IV. Construction des enveloppes des spectres :

La réalisation d'une application avec langage Java été notre second but, cette application offre à l'utilisateur qui veut dessiner un graphe à partir des résultats obtenus après des calculs théorique avec Gaussian 09, elle offre la facilité de manipuler les fichiers des résultats, et elle sert à transformer les énergies et les force d'oscillateur en points continus formant la courbe du spectre . Mais malheureusement, à cause du temps insuffisant on n'a pas pu atteindre notre objectif.

Pour dessiner les graphes précédents on a utilisé le code Fortran qui emploie les deux fonctions gaussiennes et lorentziennes.

$$f(x) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

$$L(x) = \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1 + \left(\frac{x - x_0}{\Gamma/2}\right)^2}$$

On présente ci-dessous la partie principale du code qui est responsable de la construction des enveloppes :

```

OPEN(UNIT =40 ,FILE=DATALOT, STATU='UNKNOWN')

DO I=0, NPOTS

  XCM=XLOW+XINC*FLOAT(I)

  ABS=0.0

      DO J=1,LINES

        DUM=WL(J)

        CMO=1.E7/DUM

        XX=(XCM-CMO)/SIG2

        ZZ=DCMPLX(XX,GAM2)

        ABS=ABS+FO(J)*SNGL(DIMAC(CERFZ))

      ENDDO

  WRITE(40,20000) XCM, ABS

  WRITE(40,20000)1.E7/XCM,ABSC

ENDDO

CLOSE(40)

```

Ce code traduit la fonction gaussienne : il est composé de deux boucles imbriquées ; après l'accès au fichier out, la première boucle sert à lire les énergies de 0 à l'énergie maximale alors que la deuxième va lire les lignes de 1 à LINES (nombre de lignes) et convertir les énergies puis calculer a chaque fois le rapport  $\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}$

La partie suivante traduit la fonction lorentzienne :

```
OPEN(UNIT =40 ,FILE=DATALOT, STATU='UNKNOWN')
```

```
DO I=0, NPOTS
```

```
  XCM=XLOW+XINC*FLOAT(I)
```

```
  ABS=0.0
```

```
    DO J=1,LINES
```

```
      XX = (XCM-CMO)
```

```
      ABS=ABS+FO(J)*SNGL(DIMAC(CERFZ))
```

```
      ABS=ABS+FO(J)/1.0+XX*XX)
```

```
    ENDDO
```

```
  WRITE(40,2000) XCM, ABS
```

```
  WRITE(40,2000)1.E7/XCM,ABS
```

```
ENDDO
```

```
CLOSE(40)
```

Ce code est aussi composé de deux boucles imbriquées ; la première boucle fonctionne comme le cas précédent alors que la deuxième va lire les lignes de 1 à LINES (nombre de lignes) puis calculer a chaque fois le rapport  $\left(\frac{x-x_0}{\Gamma/2}\right)^2$ .



## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des spectres d'absorption électronique des complexes  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  et  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  avec les deux méthodes DFT et TD-DFT.

L'étude géométrique et orbitalaire du premier complexe au niveau DFT/B3LYP et PB86-D donnent des résultats très proches à celles obtenus expérimentalement (les distances, les angles et la symétrie de l'état fondamental). Le spectre expérimental du  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  a une bande intense à  $47000 \text{ cm}^{-1}$  alors que les spectres théoriques obtenus aux niveaux TD-DFT/B3LYP et TD-DFT/PB86-D/ATZP/ZORA ont calculé cette bande à  $38000 \text{ cm}^{-1}$  pour le premier calcul et  $42205 \text{ cm}^{-1}$  pour le deuxième, alors on peut dire que le spectre expérimental est mal résolu.

Pour le deuxième complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ , le spectre expérimental représente deux absorbances la première  $44000 \text{ cm}^{-1}$  et la deuxième à  $51000 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre calculé au niveau TD-DFT/PB86-D en utilisant la base ATZP avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro (ZORA) a une allure proche de l'expérience avec des transitions électroniques de caractère SBLCT/MSBCT, et le spectre obtenu avec TD-DFT/B3LYP a des absorbances dans l'intervalle énergétique de  $44000 \text{ cm}^{-1}$  à  $45000 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour le dernier complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , et avec les mêmes méthodes utilisées dans l'étude géométrique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  les distances calculées sont identiques aux valeurs expérimentales. L'étude du spectre d'absorption du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  au niveau TD-DFT/PB86-D/ATZP/ZORA annonce que les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont de même type MLCT ( $d_{\text{Cr}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$ ). Le spectre calculé avec la fonctionnelle PB86-D commence à  $32032.31 \text{ cm}^{-1}$  avec une absorption de  $f=0.9703$  alors que le spectre expérimental commence à  $28000 \text{ cm}^{-1}$ , on peut dire que le spectre théorique a des caractéristiques des bandes proches de ceux de l'expérience.

En conclusion, on peut dire que les résultats obtenus au niveau TD-DFT/PB86-D en utilisant la base ATZP avec l'introduction des effets relativistes par l'approximation relativiste d'ordre zéro sont très proches de l'expérience.

## Liste des références

- [1] Freys, Tonathan. Transfert de charge et d'énergie dans différents systèmes moléculaires. Thèse doctorat : univ Genève, 2010, N° .Sc.4272.
- [2] Sebastien VILLAUME. Electronic spectroscopy and photochemistry of small transition metal complexes. Thèse de doctorat: Univ Louis Pasteur, 2005, volume 8, N°9.
- [3] S.J.A. van Gisbergen, J.A. Groeneveld, A. Rosa, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 6835  
G. Ricciardi, A. Rosa, S.J.A. van Gisbergen, E.J. Baerends, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 635  
I.R. Farrell, J. van Slageren, S. Zalis, A. Vlcek Jr., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *315*, 44
- [4] A. Rosa, E.J. Baerends, S.J.A. van Gisbergen, E. van Lenthe, J.A. Groeneveld, J.G. Snijders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10356.  
K. Pierloot, E. Tsokos, L.G. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16545.
- [5] Yves JEAN. Les orbitales moléculaires dans les complexes ., 2003, 12, 26.
- [6] Chimie inorganique, Huheey, Keiter & Keiter, Éd De Boeck. 546.
- [7] D.F. Shriver, M. Rester WILLIAM. 3<sup>ème</sup> édition. 2001.
- [8] Radiochimie analytique et méthodes séparatives / Élément 3 : Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition / F. Guédira
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*. 136, 864 (1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*. 140, 1133 (1965).
- [11] Dirac. P. A. M, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, (1930), 376.
- [12] Vosko. S. J. Wilk. L. Can. Nusair, J., *Phys.*, 58, (1980), 1200.
- [13] Ceperley. D.M. and Alder. B. J., *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566
- [14] Cazade. P-A. thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008).

- [15] Betranhandy, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2005).
- [16] Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. and Lo. H., J. Am. Chem. Soc., 97, (1975), 1285.
- [17] E.Hyheey, Ellena. Chimie inorganique , 879-88.
- [18] E.Brémond.Thèse de doctorat,Univ Pierre et Marie Curie Paris VI,2012.
- [19] Ganzalez, C.Daniel, Chem phys,Vol.27, No.15.
- [20] G.B. BLAKEY, W.FALLEN, Inorg.Chem, Vol.10.No.12, 1971.
- [21] S.Villaume, A. Srtich, C.Daniel , S.Perera, Chem phys, 2007,9 ,6115-6122.

## Résumé

Dans le contexte de l'étude théorique de la structure électronique et moléculaire des complexes comportant des éléments lourds, de transition nous avons entrepris des calculs en méthode DFT afin d'analyser les modes de liaison métal-ligand, le rôle des orbitales nd dans les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption.

Dans tous les cas, l'application des techniques de calcul TD-DFT/B3LYP et TD-ZORA/BP86/TZP, à savoir les fonctionnelles d'échange et de corrélation de Becke et Perdew (BP86), les bases d'orbitales triple zêta polarisées (TZP) associées à l'Approximation Régulière d'Ordre Zéro (ZORA) pour la prise en compte des effets relativistes, ont conduit à des structures géométriques en bon accord avec les données expérimentales. Ceci, nous a permis de valider notre approche TD- DFT en vue de l'analyse de la structure électronique de l'état fondamental.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude détaillée de la structure électronique des complexes  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$  et  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . L'étude des spectres d'absorption électronique de ces trois complexes calculés ont été comparés avec celles de l'expérience.

Le spectre expérimental du  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  a une bande intense à  $47000 \text{ cm}^{-1}$  alors que les spectres théoriques obtenus aux niveau TD- DFT/B3LYP et TD-DFT/PB86-D/ATZP/ZORA ont calculé cette bande à  $38000 \text{ cm}^{-1}$  pour le premier calcul et  $42205 \text{ cm}^{-1}$  pour le deuxième.

Pour le deuxième complexe  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ , le spectre expérimental représente deux absorbances la première  $44000 \text{ cm}^{-1}$  et la deuxième à  $51000 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre calculé au niveau TD-DFT/PB86-D/ATZP/ZORA a une allure proche de l'expérience avec des transitions électroniques de caractère SBLCT/MSBCT, et le spectre obtenu avec TD-DFT/B3LYP a des absorbances dans l'intervalle énergétique de  $44000 \text{ cm}^{-1}$  à  $45000 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour le dernier complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , et avec les mêmes méthodes utilisées dans l'étude géométrique du complexe  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  et  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ . L'étude du spectre d'absorption du complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  au niveau TD-DFT/BP86-D/ATZP/ZORA annonce que les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont de même type MLCT ( $d_{\text{Cr}} \rightarrow \pi_{\text{CO}}^*$ ). Le spectre calculé avec la fonctionnelle PB86-D commence à  $32032.31 \text{ cm}^{-1}$  avec une absorption de  $f=0.9703$  alors que le spectre expérimental commence à  $28000 \text{ cm}^{-1}$ , on peut dire que le spectre théorique à des caractéristiques des bandes proches de ceux de l'expérience.