

***Dédicace***

*Grâce à mon "Dieu" Je dédie ce modeste travail à :*

*Les plus chères personnes dans ma vie :*

*Ma mère et mon père.*

*Mes chers frères et soeurs.*

*Toute ma famille*

*Tous les professeurs et les enseignants de département chimie à l'université de  
saida. Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé :*

***HASNIA***



## Conclusion générale

---

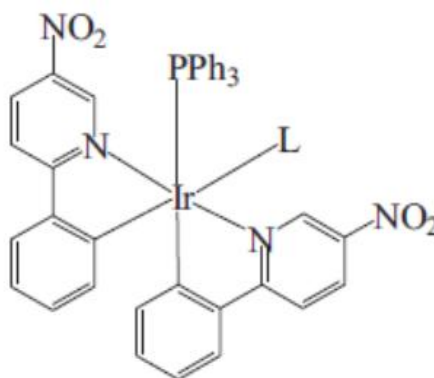
### Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singulets les plus bas des deux complexes  $(\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph } 3)(\text{NCO}))$  et  $(\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph } 3)(\text{NCS}))$ . Nous avons utilisé la méthode DFT avec les deux fonctionnelles hybrides B3LYP et PBE0. Les calculs des optimisations de géométrie donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Nous avons déterminé la nature des orbitales frontières des deux complexes avec les deux fonctionnelles. Elles sont globalement délocalisées sur les ligands. Les états excités singulets des deux complexes  $(\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph } 3)(\text{NCO}))$  et  $(\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph } 3)(\text{NCS}))$  calculé avec les deux fonctionnelles possèdent un caractère mixte entre le caractère de transfert de charge centré sur le métal (MLCT) et le caractère de transfert de charge entre ligands (LLCT) avec des coefficients différents. Les deux spectres obtenus théoriquement du complexe  $(\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph } 3)(\text{NCO}))$  possèdent la même allure que le spectre expérimental.

Concernant le complexe  $(\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph } 3)(\text{NCS}))$ , les deux spectres théoriques obtenus avec les deux fonctionnelles hybrides est différent du spectre expérimental dans la région basse du spectre entre  $12000 \text{ cm}^{-1}$  et  $18000 \text{ cm}^{-1}$ . On note aussi que la fonctionnelle PBE0 donne des meilleurs résultats dans la partie basse du spectre que la fonctionnelle B3LYP. Comme perspectives nous envisageons étudier les états excités triplets les plus bas et leur éclatement lorsque on introduit le couplage spin-orbite. L'inclusion de l'effet de solvant est aussi très importante. Ce dernier va certainement modifier le caractère des états excités des deux complexes.

### 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 photo physiques et photochimiques des complexes des métaux de transition peut être révélée par des études théoriques. Faisant parti de ce type de complexes, les complexes  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$  ont été largement étudiés. L'expérimentateur Rui Zhao et ces collaborateurs ont étudié récemment les propriétés électrochimiques et photo physiques du complexe  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$  ( $\text{L}=\text{Cl}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$  et  $\text{N}_3$ ). Ils ont étudié notamment l'influence de la substitution L sur le spectre d'absorption électronique de ce complexe [3].



**Figure :** La structure du complexe  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

## Introduction générale

---

Dans ce travail nous avons étudié théoriquement la spectroscopie électronique des deux complexes  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$  et  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$ . Nous avons étudié le caractère des états excités singulets les bas et leurs forces d'oscillateur. Les résultats obtenus ont été comparés avec l'expérience.

# Liste des tableaux

Tableau I.1: Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green. ....	2
Tableau III.1: Les Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de ( Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCO). (Les distances en Å, les angles en degré °). ....	49
Tableau III.2: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe (Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCO) B3LYP. ....	51
Tableau III.3: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe (Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCO) PBE0. ....	54
Tableau III.4 : Les énergies des transitions verticales (cm <sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCO) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. ....	58
Tableau III.5 : Les énergies des transitions verticales (cm <sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCO) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0. ....	61
Tableau III.6: Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de ( Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCS). (Les distances en Å, les angles en degré °). ....	65
Tableau III.7: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe (Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCS) B3LYP. ....	67
Tableau III.8: Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe (Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCS) PBE0 ....	71
Tableau III.9 : Les énergies des transitions verticales (cm <sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCS) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. ....	76
Tableau III.10 : Les énergies des transitions verticales (cm <sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (pph <sub>3</sub> )(NCS) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0. ....	79

## CHAPITRE I

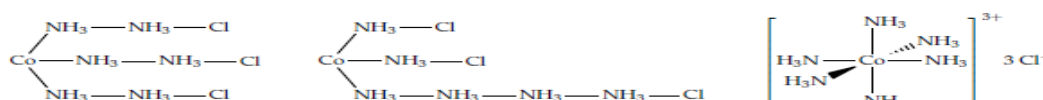
### Spectroscopie électronique et complexes des métaux de transition

#### I.1.1 Les complexes des métaux de transition :

Les propriétés physico-chimiques des ligands et des métaux de transition sont démultipliées lorsqu'on associe ces deux entités au sein de complexes. Les possibilités sont tellement vastes que cette chimie se développe depuis le début du XXe siècle. Bien que les premiers complexes aient été synthétisés vers le début du XIXe siècle

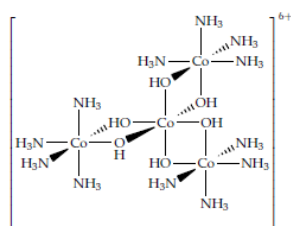
– ils étaient très étudiés pour former des pigments colorés[ 4 ].

– il fallut attendre 1893 et Alfred Werner pour que la notion de coordination apparaisse. Werner fut le premier à concevoir un complexe où l'ion métallique est au centre de sa sphère de coordination. C'est ainsi qu'il fut non seulement capable d'expliquer en 1907 l'existence de deux isomères pour  $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4$  mais qu'il pu également synthétiser deux complexes énantiomères sans aucun carbone (figure I.1 et I.2).



**Figure I.1:** Structures proposées par Blomstrad et Jorgensen pour  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,

c'est celle de Werner, à droite, qui est correcte.



**Figure I.2:** Complexe  $[\text{Co}(\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4)_3]\text{Br}_6$  optiquement actif. (1914)

Sa vision révolutionnaire de la chimie a ouvert le domaine de la chimie de coordination. Cependant, après sa mort, il fallut attendre les années 1930-40 pour que les développements dans ce domaine se poursuivent. Aujourd'hui, toutes les propriétés physico-chimiques des complexes sont explicables grâce au comportement électronique de ces composés.

L'explication de ces propriétés a évolué avec l'apparition de nouveaux modèles de plus en plus raffinés que nous allons étudier tout au long de ce cours.

## I.I.2 Applications en chimie organométallique :

La chimie organométallique est l'étude des transformations de composés organique à l'aide de composés possédant un centre métallique. Dans notre cas, les complexes peuvent intervenir en tant que réactif aussi bien qu'en tant que catalyseur. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Le procédé Monsanto permet de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle. Les complexes sont couramment utilisés en phase homogène à l'échelle industrielle..

## I.I.3 Décompte du nombre d'électrons :

Le formalisme sépare distinctement le métal et les ligands. Chacune des entités apporte un nombre d'électrons à l'édifice qui va influencer directement sur l'état d'oxydation du métal et son environnement électronique.

**Le métal :** On considère que le métal apporte tous ses électrons de valence en phase gaz (sous forme atomique).

**Les ligands :** Dans le formalisme de Green, les ligands ne sont pas chargés, cependant, on les différencie en fonction du nombre d'électrons qu'ils apportent à la liaison, on a ainsi :

**Les ligands radicalaires :** Ils n'apportent qu'un électron à la liaison. Le deuxième électron étant apporté par le métal. La liaison est donc considérée comme (TAB I.1).

**Tableau I.1:** Quelques ligands et leur nature dans le formalisme de Green.

Notation de Green	Ligands correspondant
X	H·, F·, CL, Br·, I·, OH·, NO coudé
X <sub>2</sub>	carbène de Schrock, oxo
L	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , alcools, η <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , η <sup>2</sup> -H <sub>2</sub> , CO
LX	NO linéaire, η <sup>3</sup> -allyles
L <sub>2</sub> X	η <sup>5</sup> -cyclo pentadiényl

Covalente. On parle de ligand X. CL est un ligand X.

– **Les ligands anioniques** : Ils apportent les deux électrons de la liaison. La liaison est dite dative. On parle alors de ligand L. H<sub>2</sub>O est un ligand L.

– **Les ligands «cationiques»** : Ils n'apportent aucun électron à la liaison. On parle de ligands Z. Ils sont plus rares. Le formalisme soulève une certaine confusion sur la nature des ligands X. Dans la théorie du champ des ligands, on considère le ligand Cl<sup>-</sup> et non Cl<sup>·</sup>. On prend le ligand tel qu'il est dans le complexe, sans regarder d'où viennent les électrons. On a donc une liaison M- Cl qui est en fait M<sup>+</sup>- Cl<sup>-</sup>. Dans le formalisme de Green, c'est le fait de former le complexe qui oxyde le métal en M<sup>+</sup> et réduit Cl<sup>·</sup> en Cl<sup>-</sup> (il est plus électronégatif).

**Nombre d'électrons de valence (NEV)** : nombre d'électrons responsables de la formation du complexe (et de sa chimie). On additionne les électrons apportés par le métal à ceux apportés par les ligands en corrigeant de la charge.

$$NEV = nM + 2nL + nX - q \quad (\text{EqI.1})$$

**NM** : est le nombre d'électrons apporté par le métal atomique,

**nL** : est le nombre de ligands L,

**nX** : est le nombre de ligands X,

**q** : est la charge totale du complexe.

Quand on effectue ce décompte, on remarque en général que NEV = 18. C'est ce que l'on appelle la règle des 18 électrons. Cette règle empirique s'explique implemment avec la théorie du champ des ligands : dans le cas de ligands  $\sigma$ -donneurs,  $\pi$ -accepteurs, les orbitales t<sub>2g</sub> du métal sont liantes, les orbitales du ligands sont liantes également. En peuplant toutes les orbitales liantes –ce qui correspond à 18 électrons –on a alors une stabilité maximale. En théorie, ce n'est valable que lorsque les orbitales t<sub>2g</sub> sont liantes. En pratique, ça marche souvent. (Mais pas tout le temps : voir [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> qui a 17 électrons alors que [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> en a 18.)

**Nombre d'électrons non liants (NENL) :**

Nombre d'électrons qui ne sont pas impliqués dans une liaison métal-ligand. C'est donc le nombre d'électrons d dans la théorie du champ cristallin ou la théorie du champ des ligands.

$$NENL = nM - nX - q \quad (\text{Eq I.2})$$

**Nombre d'oxydation (NO) :**

$$NO = nX + q \quad (\text{Eq I.3})$$

**Coordinance (C)** : nombre de ligands autour du métal.

$$C = nX + nL \quad (\text{EqI.4})$$



### **I.II. 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].

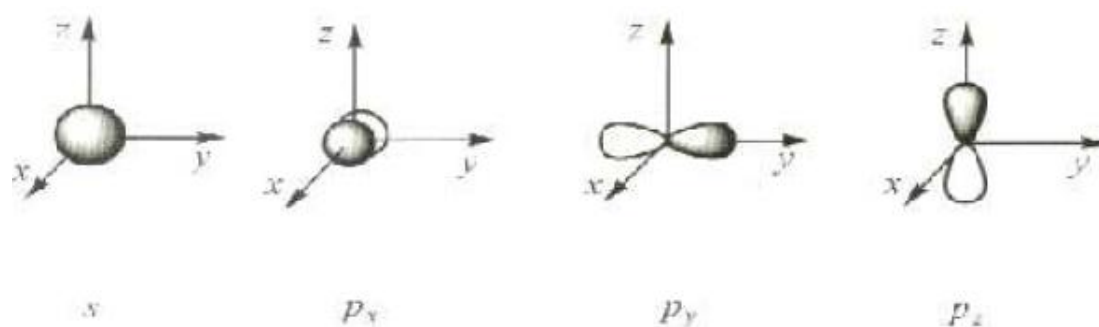
### **I. III. Orbitales du métal :**

Dans les complexes des métaux de transition monométalliques, il est naturel de construire les OM en faisant interagir les orbitales du centre métallique avec celles des ligands. Nous allons donc examiner à présent quelles sont les orbitales que l'on doit retenir sur le métal et sur les ligands pour obtenir, après interaction, une description satisfaisante de la structure orbitale du complexe. Pour le centre métallique, les orbitales atomiques (OA) décrivant les électrons de 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. Ce sont donc au total neuf orbitales atomiques qui seront retenues pour le métal, cinq orbitales  $d$ , une orbitale  $s$  et trois orbitales  $p$ .

### I. III.1 Description des orbitales de valence :

En ce qui concerne les orbitales  $s$  et  $p$ , on utilise la représentation conventionnelle usuelle [6], (I.4) qui rend compte de leurs caractéristiques essentielles :

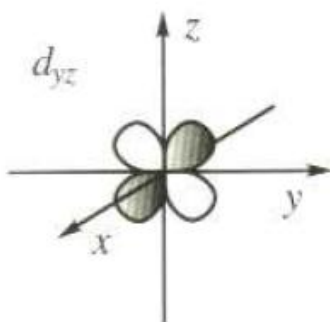
- i) symétrie sphérique de l'orbitale  $s$  ;
- ii) existence pour les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  d'un axe de révolution (respectivement  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ ) et d'un plan nodal perpendiculaire à cet axe (respectivement  $yOz$ ,  $xOz$  et  $xOy$ ), c'est-à-dire d'un plan dans lequel l'amplitude 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-3 :** la représentation conventionnelle usuelle des orbitales  $s$  et  $p$

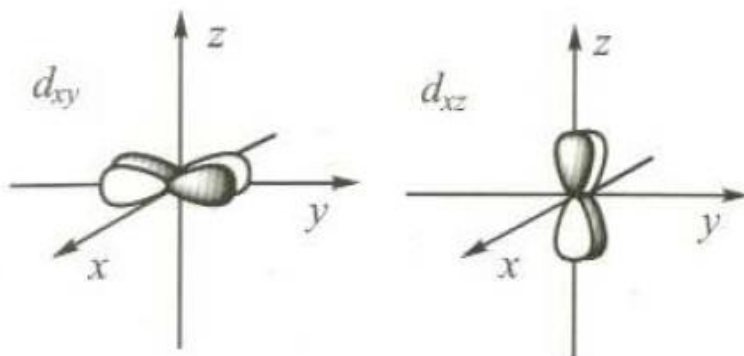
La présence de cinq orbitales de valence de type  $d$  est bien sûr la caractéristique principale des métaux des trois premières séries de transition. Notons tout d'abord que les noms attribués à ces orbitales ( $d_{xy}$  ;  $d_{xz}$  ;  $d_{yz}$  ;  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$ ) sont directement reliés à l'expression de la partie angulaire de l'orbitale considérée. À une distance  $r$  donnée du noyau, l'orbitale  $d_{xz}$  a une amplitude proportionnelle au produit des coordonnées  $x$  et  $z$  du point considéré. Il en est de même pour les orbitales  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$ . Seule l'orbitale  $d_z^2$  échappe partiellement à cette règle. Son nom suggère qu'elle se développe uniquement le long de l'axe  $z$ . En fait cette orbitale présente également une amplitude plus faible et de signe opposé dans le plan  $xy$ , il serait plus logique de l'appeler  $d_{2z^2-(x^2+y^2)}$ . Il est important de préciser les représentations graphiques de ces orbitales que l'on utilisera dans la suite. Elles mettent en évidence les propriétés de symétrie des orbitales, les régions de l'espace où l'amplitude est maximale, celles où elle est nulle (surfaces nodales), autant d'éléments importants pour analyser ultérieurement les interactions entre les orbitales  $d$  et les orbitales portées par les ligands. Considérons par exemple l'orbitale  $d_{yz}$ , son expression analytique montre qu'elle s'annule

pour  $y = 0$  (c'est-à-dire en tout point du plan  $xz$ ) et pour  $z = 0$  (plan  $xy$ ),  $xz$  et  $xy$  sont donc deux plans nodaux pour l'orbitale  $d_{yz}$ . D'autre part, l'amplitude est maximale le long des bissectrices des axes  $y$  et  $z$ . Enfin, elle est positive lorsque  $y$  et  $z$  sont de même signe et négative dans le cas contraire. L'ensemble de ces propriétés est bien traduit par la représentation graphique donnée en (I.4).



**Figure I.4 :** la représentation conventionnelle de l'orbitale  $d_{yz}$

Les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{xz}$  se déduisent de l'orbitale  $d_{yz}$  par une rotation de  $90^\circ$  respectivement autour des axes  $y$  et  $z$ . Elles présentent des propriétés de symétrie analogues avec deux plans nodaux ( $xz$  et  $yz$  pour  $d_{xy}$ ,  $xy$  et  $yz$  pour  $d_{xz}$ ), un maximum d'amplitude le long des bissectrices des axes ( $x,y$ ) ou ( $x, z$ ) et une alternance des signes. Leur représentation graphique pose le même problème que celui rencontré pour l'orbitale  $p_x$ (I.3) dans la mesure où le plan de la feuille ( $yz$ ) est l'un des plans nodaux. De la même façon, on représente l'intersection des lobes avec des plans parallèles au plan de la feuille, situés vers l'avant ou vers l'arrière, la partie arrière de l'orbitale étant en partie masquée par la partie avant (I. 5 et I.6).

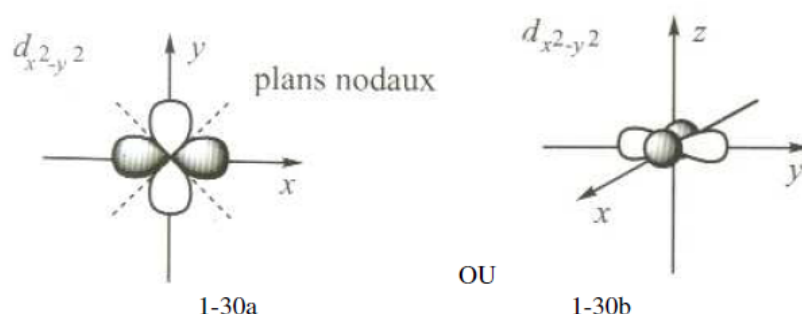


**Figure I.5 et I.6 :** la représentation conventionnelle de l'orbitale  $d_{xy}$  et  $d_{xz}$

L'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  a une amplitude maximale le long des axes  $x$  et  $y$  et possède également deux plans nodaux qui sont les plans bissecteurs des axes  $x$  et  $y$  (1-30a). Une autre représentation de cette orbitale est donnée en (1-30b), dans laquelle l'axe  $x$  est perpendiculaire au plan de la feuille. Les lobes dirigés le long de cet axe sont alors représentés par deux cercles décalés. Enfin, la forme de l'orbitale  $d_z^2$  est très différente des précédentes. Son expression analytique montre que son amplitude est maximale le long de l'axe  $z$  et positive quel que soit le signe de  $z$ . Par contre, elle est négative dans le plan  $xy(z = 0)$ , ce changement de signe impliquant l'existence d'une surface nodale, dont l'équation de cette surface,

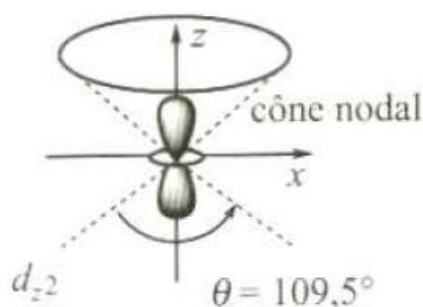
$$z^2 = (x^2 + y^2) = 2 \quad (\text{Eq I.6})$$

définit un cône dont l'angle



**Figure I.7 :** la représentation conventionnelle de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$

au sommet  $\Theta$  est égal à  $109,5^\circ$  (angle du tétraèdre). L'ensemble de ces Propriétés est reproduit par la représentation conventionnelle donnée en (I.8).



**Figure I.8:** la représentation conventionnelle de l'orbitale  $d_z^2$

Notons pour conclure que les expressions analytiques des orbitales sont définies au signe près. Il en est donc de même pour les représentations graphiques qui en sont données. Concrètement, cela signifie qu'on peut inverser tous les signes dans la représentation d'une

orbitale, par exemple représenter l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  par des lobes négatifs (blancs) le long de l'axe  $x$  et des lobes positifs (grisés) le long de l'axe  $y$ . Toutes les propriétés de l'orbitale (zones d'amplitude maximale, alternance des signes, surfaces nodales) sont conservées par cette nouvelle représentation.

## I. IV. Orbitales des ligands :

En ce qui concerne les ligands, il n'est pas possible de définir un jeu d'orbitales qui, quelle que soit la nature du ligand, puisse être utilisé pour décrire les interactions avec le métal. En effet, les orbitales à considérer sont, d'une façon générale, celles dont l'énergie est assez proche de celles des orbitales du métal et qui développent un recouvrement important avec ces dernières (§3.2). Selon la nature du ligand, une ou plusieurs orbitales peuvent répondre à ces critères.

### I.IV.1 Une seule orbitale par ligand : interaction $\sigma$

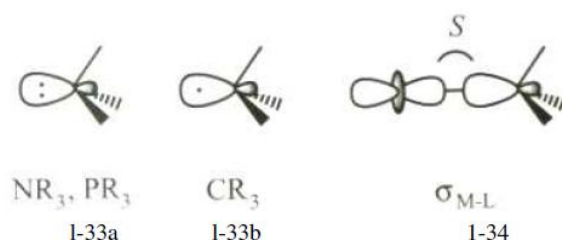
Le cas pour lequel il est le plus légitime de ne retenir qu'une seule orbitale est celui du ligand H puisqu'il ne possède qu'une orbitale de valence, l'orbitale  $1s_H$ . Cette orbitale qui contient un électron (ligand X), peut être utilisée pour former une liaison  $\sigma_{M-H}$  par combinaison avec une orbitale du métal, par exemple l'orbitale  $z^2$ (I.9).



**Figure I.9 :** La représentation conventionnelle d'une seule orbitale par ligand

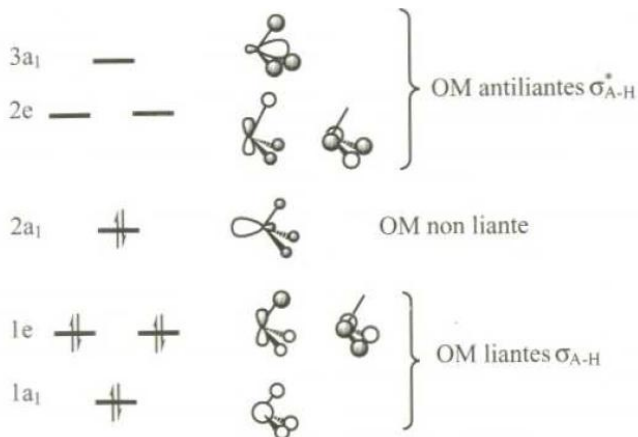
Pour certains ligands plus complexes, il est également possible, en première approximation, de ne retenir qu'une seule orbitale pour décrire l'interaction métal-ligand. C'est notamment le cas pour les ligands de type  $AH_3$  (ou plus généralement  $AR_3$ ) dont la structure orbitale est rappelée dans représentation graphique. Ainsi pour une amine ou une phosphine (ligands L), il est en général suffisant de considérer l'orbitale non liante  $2a_1$  caractérisant la paire libre portée par l'atome d'azote ou de phosphore (I-33a). Il en est de même pour le ligand méthyle,

$\text{CH}_3$ , ou plus généralement pour un radical alkyle  $\text{CR}_3$ , l'orbitale non liante étant dans ce cas simplement occupée (ligand X) (I-33b). Cette orbitale est la plus haute orbitale occupée du ligand et son niveau d'énergie n'est pas très différent de celui des orbitales d de la plupart des métaux de transition. De plus, son recouvrement avec une orbitale du métal (par exemple  $z^2$  I-34) est important puisqu'il s'agit d'une orbitale hybride polarisée en direction du centre métallique. L'interaction qui se développe conduit à la formation d'une OM liante et d'une OM antiliante. Si la première est doublement occupée et la seconde vacante, il existe une liaison  $\sigma$  entre le métal et le ligand ( $\sigma_{\text{M-PR}_3}$ , ou  $\sigma_{\text{M-CR}_3}$ , I.10).



**Figure I.10 :** Interaction entre les orbitales M-L

Ne retenir que l'orbitale non liante sur des ligands comme  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$  ou  $\text{CR}_3$  revient à considérer que les interactions des autres OM avec les orbitales du métal sont faibles devant l'interaction  $\sigma$  décrite précédemment. Cette hypothèse peut se justifier en considérant la structure orbitale des molécules de type  $\text{AH}_3$  pyramidales (figure I-10) qui fait apparaître trois orbitales moléculaires liantes ( $\sigma_{\text{A-H}}$ ) caractérisant les liaisons A-H, l'orbitale non liante, principalement développée sur l'atome central, et trois orbitales antiliantes ( $\sigma_{\text{A-H}}^*$ ). Les orbitales liantes du ligand peuvent aussi interagir avec les orbitales du métal. Toutefois, elles sont beaucoup plus basses en énergie, car ce sont des orbitales caractérisant les liaisons  $\sigma_{\text{A-H}}$ . D'autre part, elles sont développées en partie sur les atomes d'hydrogène, c'est-à-dire dans la direction opposée au métal Figure (I :11).



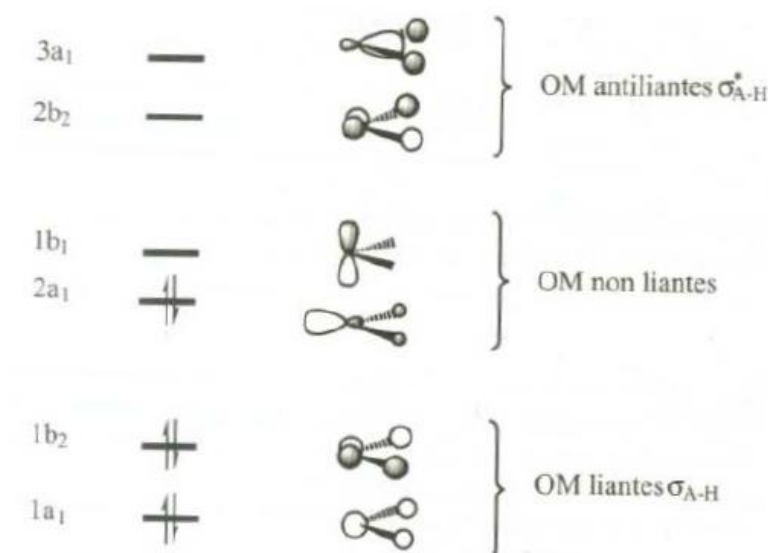
**Figure I.11:** Orbitales moléculaires des molécules  $AH_3$  pyramidales (exemple d'occupation électronique pour des molécules à huit électrons de valence telles que  $NH_3$  et  $PH_3$ )

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

## I.IV.2 Plusieurs orbitales : interactions $\sigma$ et $\pi$

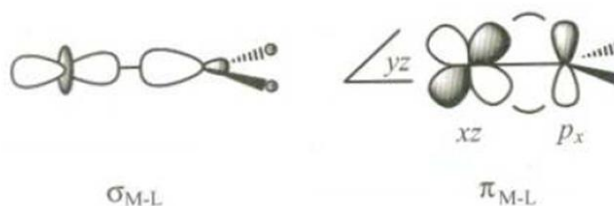
### a) Ligands de type $AH_2$ :

La structure orbitale des molécules  $AH_2$  (ou plus généralement  $AR^2$ ) coudées (figure I.12) fait apparaître deux orbitales liantes, caractérisant les liaisons  $\sigma_{A-H}$ , deux orbitales anti liantes correspondantes  $\sigma^*_{A-H}$  et à un niveau d'énergie intermédiaire, deux orbitales moléculaires non liantes : l'orbitale  $2a_1$ , orbitale hybride pointant en direction opposée des atomes d'hydrogène et l'orbitale  $1b_1$ , orbitale  $p$  pure perpendiculaire au plan moléculaire. Selon la nature de l'atome A, ces deux orbitales peuvent contenir un ( $BH_2$ ,  $AlH_2$ ), deux ( $CH_2$ ,  $SiH_2$ ), trois ( $NH_2$ ) ou quatre électrons ( $OH_2$ ,  $SH_2$ ).



**Figure I.12:** Orbitales moléculaires des molécules  $AH_2$  coudées (exemple d'occupation électronique pour des molécules à six électrons de valence telles que  $CH_2$  et  $SiH_2$  dans leur état singulet le plus bas)

Comme dans l'exemple précédent, les orbitales liantes et anti liantes peuvent en première approximation, être négligées dans la description des interactions métal-ligand. Par contre, il est nécessaire de prendre en compte les deux orbitales non liantes qui sont d'énergies voisines et qui toutes deux peuvent développer des interactions avec les orbitales du centre métallique. L'orbitale  $2a_1$ , joue le même rôle que l'orbitale  $2a_1$  des molécules  $AH_3$  et son interaction avec une orbitale du métal (par exemple  $z^2$ ) conduit à la formation d'une OM caractérisant une liaison  $\sigma$  (I.13). L'orbitale  $1b_1$ , ( $p_x$ ) a quant à elle la symétrie adéquate pour interagir avec l'orbitale  $xz$ : en effet, les recouvrements au-dessus et au-dessous du plan  $yz$  sont de même signe si bien que le recouvrement total (somme des deux recouvrements partiels) est différent de zéro (I.13). On qualifie cette nouvelle



**Figure I.13:** Interaction métal-ligand d'interaction de type  $\sigma$  et  $\pi$

interaction métal-ligand d'interaction de type  $\pi$  car les orbitales mises en jeu possèdent un plan nodal commun ( $yz$ ). Elle conduit à la formation de deux OM, une liante,  $\pi_{M-L}$ , représentée schématiquement en (I.13) et une antiliante,  $\pi^*_{M-L}$ . L'importance de cette interaction pour la description de la liaison métal-ligand est particulièrement manifestée lorsque deux électrons sont mis en jeu : l'orbitale moléculaire liante (I.13) est alors doublement occupée et l'orbitale antiliante vacante. En conséquence, une interaction liante de type  $\pi$  s'ajoute à l'interaction  $\sigma$  (I.13). Ce qui confère à la liaison métal-ligand un caractère de liaison double. Notons enfin qu'une différence importante entre les interactions  $\sigma$  (I.13) et  $\pi$  (I.13) concerne l'évolution du recouvrement lorsqu'on effectue une rotation autour de la liaison M-L : le recouvrement associé à l'interaction  $\sigma$  ne change pas (symétrie cylindrique par rapport à la liaison) alors qu'une rotation de  $90^\circ$  annule le recouvrement  $\pi$ .

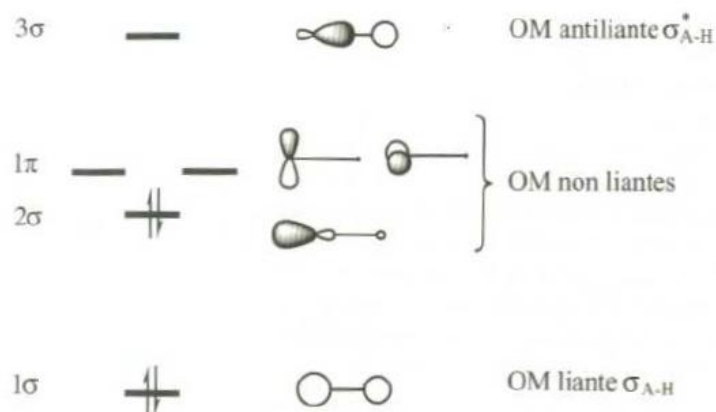


**b) Ligands de type AH :**

Pour des raisons similaires à celles exposées dans le paragraphe précédent, trois orbitales moléculaires sont à considérer en priorité pour un ligand de type A-H ou (A-R) Figure (I.14) l'orbitale non liante  $2\sigma$ , analogue de l'orbitale  $2a_1$  des ligands  $AH_3$  et  $AH_2$ , qui permet de former une liaison  $\sigma$  métal-ligand et les deux orbitales  $\pi$  dégénérées ( $p_x$  et  $p_y$ ) susceptibles de développer des interactions  $\pi$  avec le centre métallique. Selon la nature de A, ces trois orbitales peuvent contenir deux (BH), trois (CH, SiH), quatre (NH, SH), cinq (OH, SH) ou six électrons (FH, ClH).

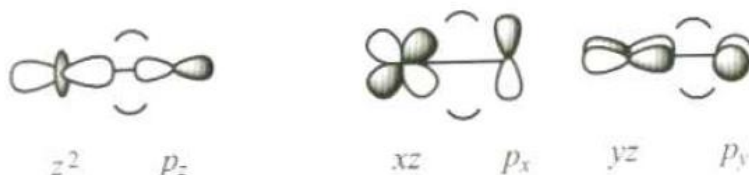
**c) Ligands monoatomiques A :**

À l'exception du ligand H, pour lequel il n'y a que l'orbitale de valence  $1_{sH}$  à considérer (interaction  $\sigma$ ), il faut retenir sur un ligand monoatomique les orbitales de valence  $s$  et  $p$ . L'orbitale  $s$  est le plus souvent beaucoup plus basse que les orbitales  $d$  du métal, surtout si A est un élément assez électronégatif.



**Figure I.14:** Orbitales moléculaires des molécules AH (exemple d'occupation électronique pour des molécules à quatre électrons de valence telles que BH et AlH dans leur état singulet le plus bas)

On peut dans ce cas négliger l'interaction de l'orbitale  $s$  (qui, si elle est doublement occupée, caractérise alors une paire libre localisée sur A) et ne retenir sur le ligand que les trois orbitales plus hautes en énergie et donc plus proches des orbitales  $d$ . Celle qui " pointe " vers le centre métallique ( $p_z$ , I-15) est utilisée pour l'interaction  $\sigma$  et les deux orbitales dont l'axe de révolution est perpendiculaire à la liaison ( $p_x$  et  $p_y$ ) peuvent développer des interactions  $\pi$  (I-16).



**Figure I.15 et I.16:** Interaction metal-ligand de type  $\sigma$  et  $\pi$

Les exemples précédents montrent qu'il faut toujours retenir sur le ligand l'orbitale atomique ou moléculaire qui permet de former la liaison  $\sigma$  avec le métal. Cette orbitale peut être une orbitale non liante de type  $s$ , une orbitale hybride  $sp$  (molécules  $AH_3$ ,  $AH_2$  et  $AH$ ) ou une orbitale  $p$  (atomes A) qui pointe en direction du centre métallique. Lorsque l'atome lié au métal porte des orbitales  $p$  non liantes perpendiculaires à la liaison métal-ligand (ligands  $AH_2$ ,  $AH$ , A), il est également nécessaire de les prendre en compte car elles conduisent à des interactions de type  $\pi$  avec les orbitales du métal.

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

#### d) Ligands avec un système $\pi$ : exemple de CO

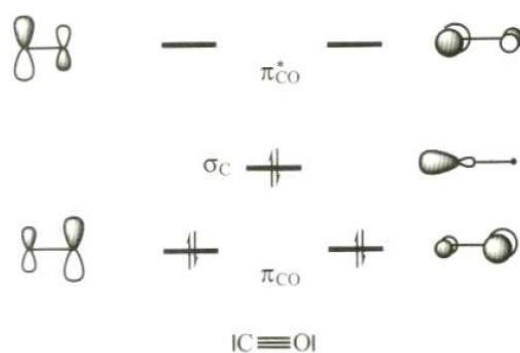
Lorsque le ligand possède une liaison  $\pi$  impliquant l'atome lié au métal (coordination  $\eta^1$ ) cela se traduit par la présence sur ce ligand d'une orbitale  $\pi$  liante et d'une orbitale  $\pi^*$  antiliante. En général, l'orbitale  $\pi$  est plus haute en énergie que les OM caractérisant les

liaisons  $\sigma$  et l'orbitale  $\pi^*$  plus basse que les OM  $\sigma^*$ . Bien qu'aucune de ces orbitales  $\pi$  ou  $\pi^*$  ne soit non liante (comme c'était le cas pour les orbitales  $p$  des ligands  $AH_2$ ,  $AH$  et  $A$ ), leur niveau d'énergie n'est pas suffisamment bas ( $\pi$ ) ou suffisamment haut ( $\pi^*$ ) pour qu'on puisse à priori négliger leur rôle dans l'interaction métal-ligand. Un exemple illustrant ce point est celui du monoxyde de carbone CO (ligand carbonyle) dont les éléments les plus importants de la structure électronique sont donnés dans la figure I.17. 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  $\sigma_{M-CO}$  (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 antiliante  $\pi^*_{CO}$  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, comme pouvaient le faire les orbitales  $p$  non liantes des molécules  $AH_2$  et  $AH$  étudiées ci-dessus. C'est donc un ensemble de cinq orbitales (une  $\sigma$ , deux  $\pi$  et deux  $\pi^*$ ) que nous serons amenés à prendre en considération.

#### e) Cas des complexes $\pi$ :

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



**Figure I.17 :** Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basses vacantes)

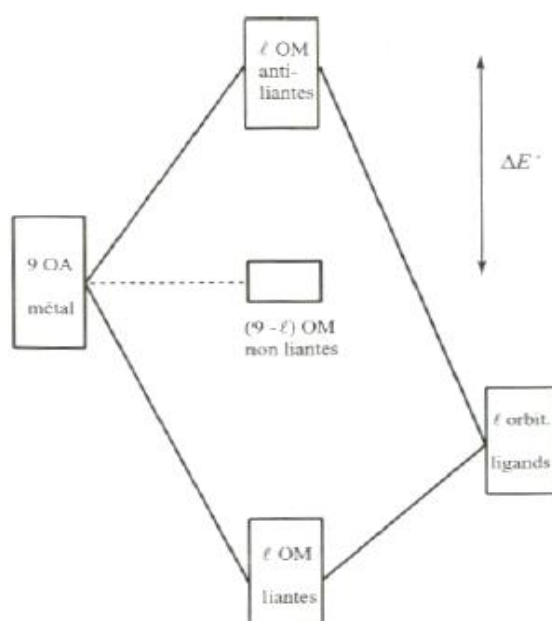
### I.IV.3.Première approche orbitale des complexes $ML_1$ :

La forme et l'énergie des orbitales moléculaires d'un complexe dépendent du nombre de ligands et de leur disposition géométrique autour du métal.

Il est toutefois possible d'obtenir un certain nombre d'informations importantes sur ces OM sans pour cela définir de façon précise le complexe étudié.

L'objet de ce paragraphe est précisément de dégager les caractéristiques générales de la structure orbitale qui ne dépendent pas (ou peu) de la nature du complexe considéré.

#### I.IV.3.1 Diagramme d'interaction simplifié :



**Figure 1.18:** Diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales atomiques d'un centre métallique et les orbitales des  $l$  ligands qui l'entourent (interactions  $\sigma$  seulement)

Considérons, pour simplifier, un complexe dans lequel le métal est entouré de  $l$  ligands identiques qui ne portent chacun qu'une orbitale susceptible de participer à l'interaction métal-ligand (interaction  $\sigma$ ).

Un diagramme d'interaction simplifié entre les  $l$  orbitales des ligands et les neuf orbitales atomiques du métal (cinq orbitales  $d$ , une orbitale  $s$  et trois orbitales  $p$  non différenciées) est donné dans la figure 1.18. Dans ce diagramme, les orbitales du métal sont placées plus haut en énergie que les orbitales des ligands en raison de la plus forte électronégativité de ces derniers. Les  $l$  orbitales de ligands interagissent avec  $l$  orbitales du

métal pour former  $l$  OM liantes et les  $l$  OM anti liantes associées. Il reste donc  $(9 - l)$  orbitales non liantes sur le métal.

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

i) Les OM liantes, qui caractérisent les liaisons  $\sigma_{M-lig}$  sont principalement développées sur les orbitales des ligands. Un exemple est donné pour une liaison M-H impliquant l'orbitale  $z^2$  sur le métal.

ii) Les OM antiliantes correspondantes sont principalement développées sur les orbitales du métal.

iii) Les OM non liantes sont des orbitales localisées sur le centre métallique. Une analyse plus détaillée de la structure orbitale des complexes montrera qu'il s'agit le plus souvent, mais pas toujours, d'orbitales  $d$  pures ou d'orbitales dans lesquelles la composante principale est de type  $d$ .



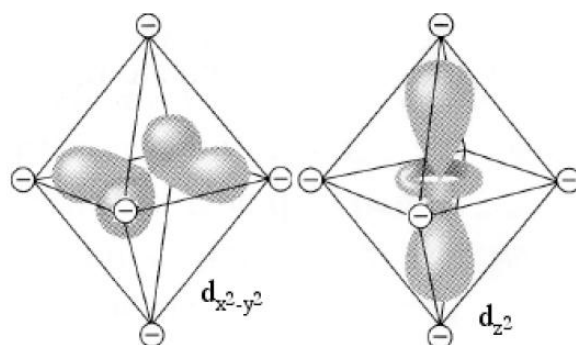
**Figure 1.19:** Les OM des liaisons  $\sigma_{M-lig}$  liantes développées sur les orbitales des ligands et antiliantes développées sur les orbitales du métal

## I.VI. Théorie orbitale (champ fort+ champ faible) :

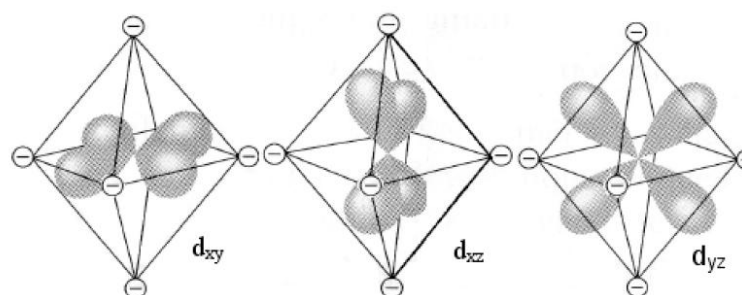
### I.VI.1 Théorie du champ cristallin :

#### I.VI.1.a Levée de dégénérescence des orbitales $d$ :

La théorie du champ cristallin est un modèle purement électrostatique qui prend en compte la répulsion entre les électrons  $d$  du centre métallique et les électrons des ligands. Au départ, les ligands sont éloignés à l'infini de l'ion métallique ; lorsqu'on les rapproche, l'attraction électrostatique assure la stabilité du complexe. Toutefois, les orbitales  $d$  du métal sont déstabilisées par la répulsion exercée par les électrons des ligands. Mais elles ne le sont pas toutes de la même manière : alors que dans l'ion libre (symétrie sphérique) les 5 orbitales  $d$  sont dégénérées, il n'en est donc plus de même dans un complexe.



**Figure 1.20:** Représentation des deux orbitales  $dx^2-y^2$  et  $dz^2$



**Figure 1.21 :** Représentation des deux orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{xz}$  et  $dy^z$

Représentation des orbitales  $d$  et de leur interaction avec des ligands disposés aux sommets d'un octaèdre dont le centre est occupé par l'ion métallique. Les ligands sont représentés par des charges partielles négatives ; les axes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  sont choisis selon les diagonales de l'octaèdre.

#### I.VI.1.a.1. Complexes octaédriques [ML<sub>6</sub>] :

Les ligands sont placés sur les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . L'examen des orbitales  $d$  révèle que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  dont les lobes pointent vers les ligands, est davantage déstabilisée que l'orbitale  $d_{xy}$ , dont les lobes pointent entre les ligands. Il est facile de voir que les 3 orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ont la même orientation relative par rapport aux ligands et qu'elles subissent donc le même effet. Si l'on se souvient que l'orbitale  $d_z^2$  est une combinaison linéaire des orbitales  $d_z^2-x^2$  et  $d_z^2-y^2$ , il devient clair que l'orbitale  $d_z^2$  est déstabilisée de la même façon que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . Le champ exercé par les ligands (champ cristallin) lève donc la dégénérescence des orbitales  $d$ . Dans un complexe octaédrique, les 5 orbitales  $d$  se séparent en deux groupes, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  ( $t_{2g}$ ) d'une part, les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$  ( $e_g$ ) d'autre part. Si l'on représente par  $\Delta_o$

la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des ligands) et si l'on choisit le barycentre des orbitales  $d$  dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales  $d$  dans un complexe hypothétique de symétrie sphérique) les énergies des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  sont respectivement égales à  $-0,4\Delta_o$  et  $+0,6\Delta_o$ .

### I.VI.1.a.2. Complexes tétraédriques [ML4] :

Dans un complexe tétraédrique, les orbitales  $d$  se séparent en deux groupes, comme dans les complexes octaédriques, mais les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  ( $t_2$ ) sont cette fois davantage déstabilisées que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$  ( $e$ ). Si l'on représente par  $\Delta_t$  la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des ligands) et si l'on choisit le barycentre des orbitales  $d$  dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales  $d$  dans un complexe hypothétique [ML4] de symétrie sphérique) les énergies des orbitales  $e$  et  $t_2$  sont respectivement égales à  $-0,6\Delta_t$  et  $+0,4\Delta_t$  [7].

### I.VI.1.a.3. Abaissement de symétrie :

Passage de l'octaèdre au plan-carré Si partant d'un complexe octaédrique [ML6] l'on éloigne progressivement les deux ligands situés sur l'axe  $z$ , la répulsion des électrons des ligands s'exerce moins sur les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  que sur l'orbitale  $d_{xy}$  et sur l'orbitale  $d_z^2$  que sur l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ . Il s'ensuit une levée de dégénérescence supplémentaire. Lorsque les ligands sont éloignés à l'infini (passage au plan carré, l'orbitale  $d_z^2$  passe au-dessous de  $d_{xy}$ .

Ces résultats se traduisent par les diagrammes suivants :

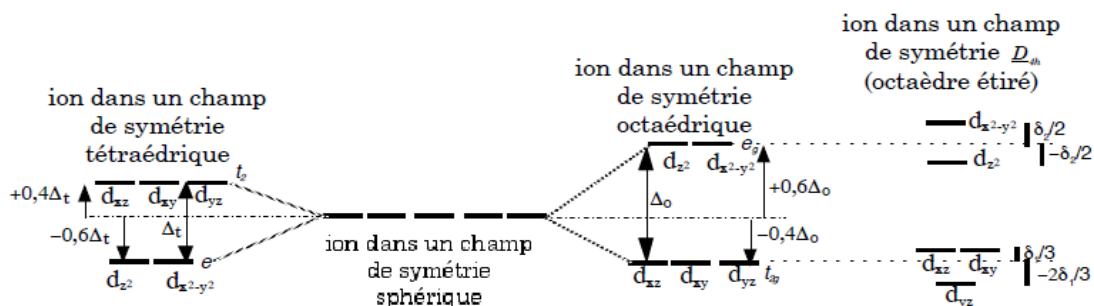


Figure I.22: Représentation de levée de dégénérescence

## I.II. Spectroscopie électronique :

### I.II. 1 Introduction :

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

Historiquement, ce terme s'appliquait à la décomposition, par exemple par un prisme, de la lumière visible émise (spectrométrie d'émission) ou absorbée (spectrométrie d'absorption) par l'objet à étudier. Aujourd'hui, ce principe est décliné en une multitude de techniques expérimentales spécialisées qui trouvent des applications dans quasiment tous les domaines de la physique au sens large : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique des plasmas, physique nucléaire, physique du solide, mécanique, acoustique, etc. On analyse par spectroscopie non seulement la lumière visible, mais aussi le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquence, les ondes élastiques comme le son ou les ondes sismiques, ou encore des particules (l'usage du terme « spectroscopie » est toutefois inapproprié, car on ne mesure pas à proprement parler l'énergie mais plutôt la masse des particules).

De manière générale, l'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est appelé spectromètre ou spectroscopie. Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation. Le suffixe « -métrie » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante, enregistrement électronique, etc.) [8].

### **I.II.2 Spectroscopie d'absorption dans l'uv visible :**

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

#### **I.II.2.1 Domaine spectral :**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

proche-UV : 400 nm - 200 nm

UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

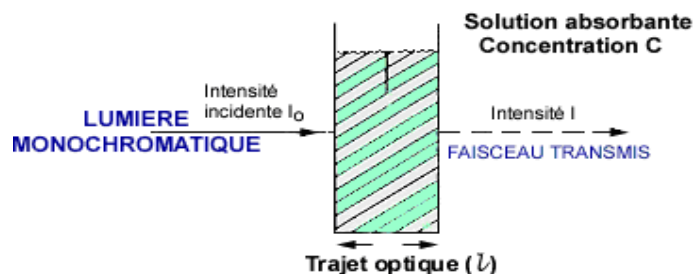
#### **I.II.2.2 principe :**

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



### I.II.2.3 loi d'absorption de la lumière-loi de Beer- Lambert :

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



**Figure I.23:** une lumière monochromatique traversant une solution absorbante

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

$$I = I_0 e^{-klC} \quad (\text{Eq I.7})$$

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

$$\text{Log}(I_0/I) = klC/2.3 = \epsilon l C. \quad (\text{Eq I.8})$$

- \*  $\log(I_0/I)$  est appelé absorbance ( $A$ )
- \*  $I/I_0 = T$  est la transmission
- \* %  $T$  est la transmittance
- \*  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité,  $\epsilon$  est en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer -Lambert:

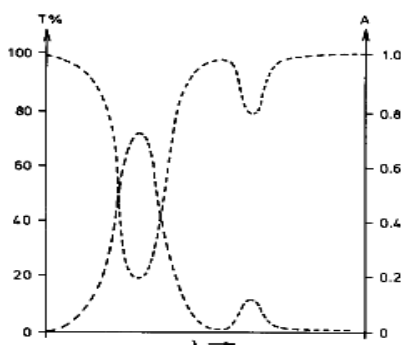
$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{Eq I.9})$$

### I.II.2.3.a .Validité de la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est Bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les Propriétés des molécules (association, complexation ...).

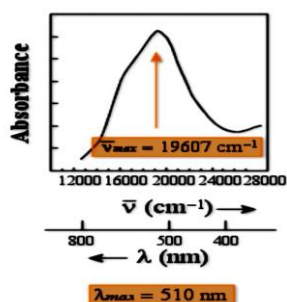
### I.II.2.4.Allure d'un sepectre d'absorption :

L'ordonnée peut être A, T,  $\epsilon$  ou  $\log \epsilon$ . L'abscisse est la longueur d'onde ou moins souvent le nombre d'onde. Le spectre présente très peu de bandes comparativement au spectre IR mais leur allure est beaucoup plus large



**Figure I.24:**Le spectre présente très peu de bandes comparativement au spectre IR

La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, est caractérisée par sa position en longueur d'onde max, nm (ou en nombre d'onde,  $\text{cm}^{-1}$ ) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{max}}$ [8].



**Figure 1.25:**Spectre d'absorption UV-vis de  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

### I.II.2.5 Types de transitions électroniques :

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti liantes non



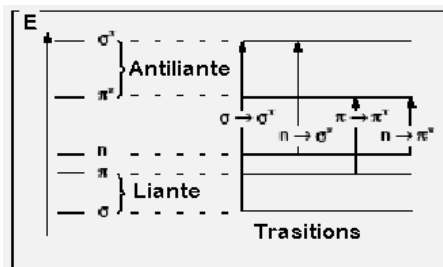








remplies. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $n$  :



**Figure I.26 :** Le diagramme des transitions électroniques

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

#### I.II.2.5.a Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :

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

Par exemple Ethane :  $\lambda_{\max} = 135 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10\,000$ .

#### I.II.2.5.b Transition $n \rightarrow \pi^*$ :

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante  $n$  à une OM antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé.

La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible. Ethanal :  $\lambda_{\max} = 293 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 12$ .

#### I.II.2.5.c Transition $n \rightarrow \sigma^*$ :

Le transfert d'un électron du doublet  $n$  d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

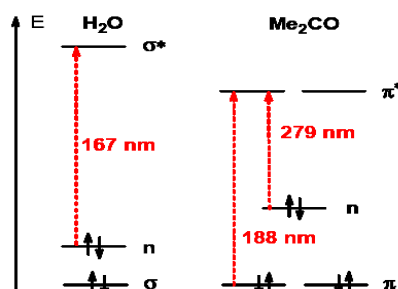
Par exemple Méthanol :  $\lambda_{\max} = 183 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 500$  Ether diéthylique :  $\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 2000$



### I.II.2.5.d Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ :

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

Sur le diagramme énergétique suivant sont situées ces transitions les unes par rapport aux autres dans le cas général.



### I.II.2.5.e Transition d – d :

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II)[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t<sub>2g</sub> au niveau e<sub>g</sub> pour une géométrie octaédrique). On parle de transition d-d . Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

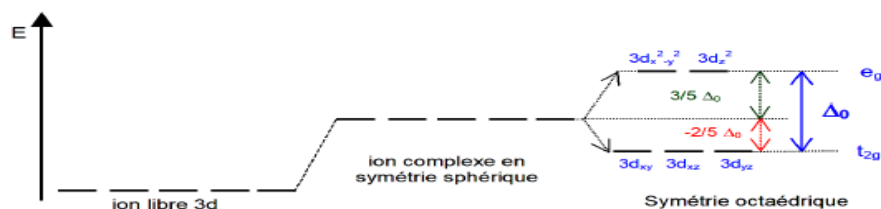


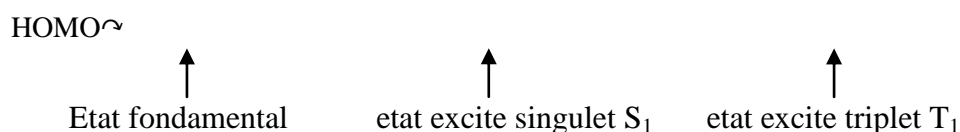
Figure I.27 :Le diagramme de transition d-d

## I.II.3 Transitions électroniques, états excités :

Un état électroniquement excité d'une molécule est un état résultant d'une transition électronique, cette dernière étant le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre orbitale. Pour la plupart des molécules organiques dans leur état fondamental, tous les électrons ont leurs spins appariés : un tel état est appelé état singulet. Au cours de la transition électronique, la règle de conservation de spin de Wigner nécessite une conservation du moment global de spin du système : l'état excité sera donc un état singulet. La règle de

Wigner peut être violée : par une interaction spin-orbite, l'électron peut renverser son spin au cours de la transition : on obtient un état triplet [10] Figure I.28.

LUMO~



**Figure I.28** : Représentation des états électroniques moléculaires singulet et triplet.

Rappelons que les termes singulet et triplet proviennent de la multiplicité des raies correspondantes en spectroscopie. Un singulet a un moment résultant de spin nul ( $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ ), sa multiplicité est  $(2S + 1) = 1$  ; un triplet a un moment résultant de spin égal à 1 ( $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ ), sa multiplicité est donc de 3[10].

#### I.II.4 Transitions et règles de sélection :

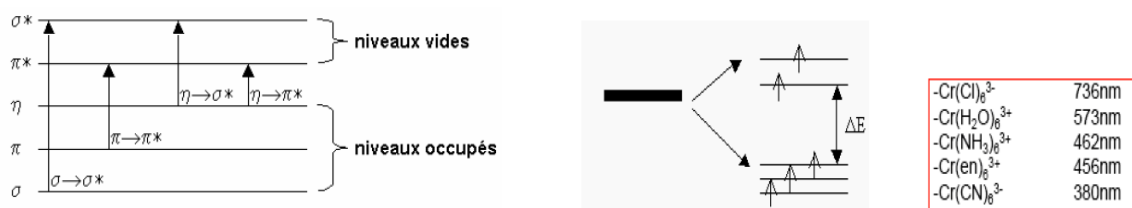
Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que  $D_1 = \pm 1$  et  $D_S = 0$ . En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

##### I.II.4.1 Types de transition et chromophores :

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des

Electrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=O, C=C, ..).

La longueur d'onde d'absorption dépend fortement de la nature des orbitales mises en jeu.

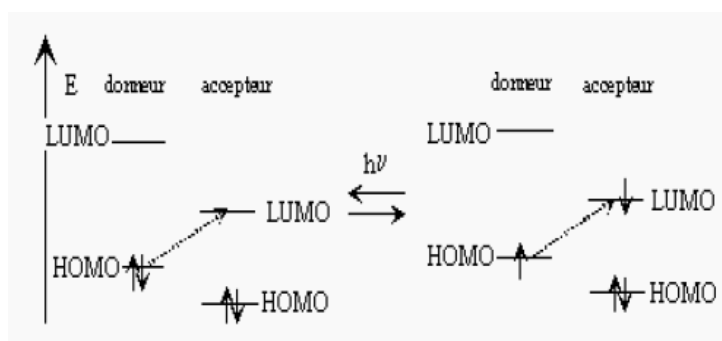


**Figure I .29 :** Transfert d'électron et transfert d'énergie piégeant l'état excité du chromophore

L'intensité des bandes correspondantes est généralement faible [11] .

#### I.II.4.2 Transitions de transfert de charge :

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante de Donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge [11] .



**Figure I .30 :** Mécanisme de transfert donneur-accepteur

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

#### I.II.5 Intensité des bandes d'absorption :

##### I.II.5.1 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 [10]:

$$dI = -Ia(w)dl \quad (\text{Eq :I.10})$$

Où  $I$  est l'intensité lumineuse du rayon incident, et  $a$  le coefficient d'absorption.  $B_{i \rightarrow j}$  le coefficient d'absorption d'Einstein dépendant de l'atome utilisé, et  $\bar{w}$  l'énergie Moyenne sur toutes les transitions vibrationnelles de l'état électronique  $i$  vers l'état Electronique  $j$ . Ce coefficient d'Einstein est lui même fonction de la force d'oscillateur  $f_{i \rightarrow j}$  suivant la relation :

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{\pi e^2}{hc^2 m_e \bar{w}} f_{i \rightarrow j} \quad (\text{Eq : I.11})$$

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 :

$$f_{i \rightarrow j} = \frac{c^2 m_e}{N_i \pi^2} \int_{\omega} \alpha(\omega) d\omega \quad (\text{Eq :I.12})$$

La relation entre le coefficient d'absorption  $a$  d'un gaz, et le coefficient d'absorption molaire  $E$  d'une molécule en solution :

$$\alpha(\omega) = \epsilon(\omega) c_g \ln 10 \quad (\text{Eq :I.13})$$

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

### I.II.5.2 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  $w_{0 \rightarrow 0}$ . 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  $w_0 \rightarrow 0$ . Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire à cette même position [12].

La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin

Entre le profil gaussien  $E_G$  et le profil lorentzien  $E_L$ . Chaque bande d'absorption est vue

Comme une fonction gaussienne normalisée et centrée sur l'énergie  $w_0 \rightarrow 0$ .

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 :

$$f(x) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{Eq :I.14})$$

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

Et la fonction lorentzienne par l'équation suivante :

$$L(x) = \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1 + \left(\frac{x-x_0}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (\text{Eq :I.15})$$

## CHAPITRE II

### Méthodologie

#### II.1 Description de la méthode :

##### II.1.1 Introduction :

Avec l'arrivée de méthodes théoriques de calcul de plus en plus sophistiquées et les ressources de computation plus accessibles, la chimie informatique est maintenant devenue un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique [13].

La modélisation par ordinateur d'une molécule implique généralement une Présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule n ,suivie de l'application d'une méthode théorique [14].

La modélisation moléculaire est un terme général qui englobe différentes techniques de graphisme moléculaire et de chimie computationnelle permettant d'afficher, simuler,analyser, calculer et stocker les propriétés des molécules [15].

##### II.1.2 Base de la chimie quantique :

###### II.1.2.1 Equation de Schrödinger :

La mécanique quantique postule la dualité de-particule de la matière et définit Une particule comme une onde c'est à dire distribuée à travers l'espace plutôt que possédant Une trajectoire bien définie. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par  $r_1, r_2, \dots r_N$ , décrit par sa fonction d'onde  $\Psi (r_1, r_2, \dots r_N, t)$ , est déterminée par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (\text{Eq :II.1})$$

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec H l'Hamiltonien du système.

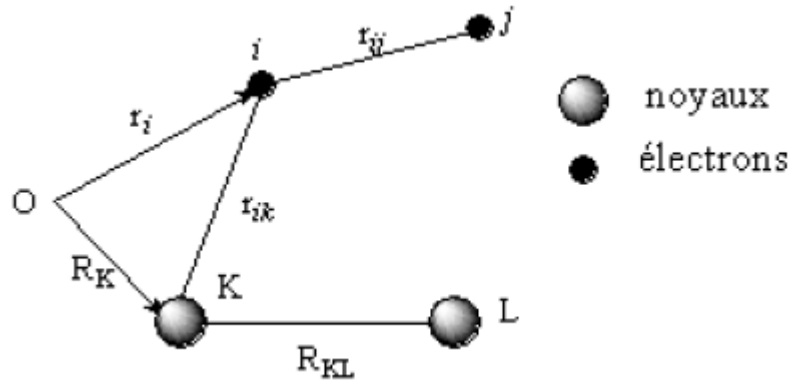
$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq :II.2})$$

Donc :

Où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi (r_1, r_2, \dots r_N)$ , obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [16] .

### II.1.2.2 Hamiltonien moléculaire :

Soit un système constitué de N noyaux de numéro atomique  $Z_K$ , de masse  $M_K$  et de n électrons de charge e et de masse m. Leurs positions peuvent être repérées par des vecteurs  $R_K$  et  $r_i$  relatifs à une origine quelconque O (figure :II.1).



**Figure II.1 :** Représentation d'un système constitué de N noyaux L'Hamiltonien  $\hat{H}$  de ce système s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux Divers termes de l'énergie cinétique et potentielle.

$$\hat{H} = -\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta(K) - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta(i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{K<L}^N \frac{eZ_K Z_L}{R_{KL}} + \sum_{i,K=1}^{n,N} \frac{-e^2}{r_{iK}} + \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \quad (\text{Eq :II.3})$$

On pose :

- énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\sum_{K=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_K} \Delta(K)$$

(Eq :II.4)

- énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta(i)$$

(Eq :II.5)

Les énergies électrostatiques font intervenir les distances entre les particules, qui peuvent être exprimées en fonction des  $R_K$  et des  $r_i$  mais qui seront écrites selon des notations plus simplifiées :

- interaction noyaux-noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{K < L}^N \frac{eZ_K Z_L}{R_{KL}} \right\}$$

(Eq :II.6)

- interaction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i,K=1}^{n,N} \frac{-eZ_K}{r_{iK}} \right\}$$

(Eq :II.7)

-interaction électrons-électrons :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{i < j}^n \frac{e}{r_{ij}} \right\}$$

(Eq : II.8 )

Comme la masse des électrons est très petite "environ 1800 fois moins pour l'hydrogène" devant celle des noyaux, On peut considérer en première approximation, que la répartition des électrons change pratiquement instantanément, lors des mouvements relatifs des noyaux, au cours des réactions chimiques ou des vibrations moléculaires. La fonction d'onde électronique



peut donc être calculée, à un instant donné en considérant que les noyaux sont immobiles "approximation classique de Born-Oppenheimer". Il en résulte que :

$$\hat{T}_N = 0$$

et

$$\hat{V}_{NN} = \text{constante}$$

L'Hamiltonien devient donc :

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{Eq :II.9})$$

On pose :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{Eq :II.10})$$

où  $\hat{H}_{el}$  est l'Hamiltonien électronique. Il suffit donc de résoudre l'équation aux valeurs

propres:

$$\hat{H}_{el}|\psi\rangle = E_{el}|\psi\rangle \quad (\text{Eq : II.11})$$

On aura alors :

$$\hat{H}_{el}|\psi\rangle = (E_{el} + V_{NN})|\psi\rangle \quad (\text{Eq : II.12})$$

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à  $E_{el}$  le terme de répulsion nucléaire  $V_{NN}$ .

## II.2.1 Méthode quantique : Ab initio

Les méthodes Ab initio sont caractérisées par l'introduction d'une base arbitraire pour étendre les orbitales moléculaires et alors le calcul explicite toutes les intégrales exigées qui impliquent cette base. Les calculs Ab initio peuvent être exécutés au niveau d'approximation de Hartree-Fock, qui est équivalent à un calcul du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field). L'option et Les niveaux Hartree-Fock inclut les effets de corrélation qui n'est pas incluse au niveau d'approximation d'Hartree-Fock d'une solution non-relativiste pour l'équation de Schrödinger [17].

### II.2.1.1 Méthode Hartree-Fock :

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à  $n$  électrons comme un produit de  $n$  fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion interélectronique de l'Hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons peut être séparée en  $n$  équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à  $n$  électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des  $n$  spin-orbitales (les  $n$  spin-orbitales  $\Psi$  proviennent des  $n/2$  orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ ) [18].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

(Eq :II.13)

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique ( $E^e$ ). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

(Eq :II.14)

Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomic orbitals") qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques [19]. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases" du système; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies. La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique.

### II.2.1.2 Méthode post-Hartree-Fock :

Les méthodes les plus importantes, dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées post-HF avec l'interaction de configuration (CI), les méthodes de "coupled cluster" (CC) et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, la résolution des équations de HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater [18]. La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées. Ces dernières correspondent à l'excitation d'un, de deux ou plus électrons d'une orbitale occupée à une virtuelle. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont déterminés selon le principe variationnel; l'énergie qui en découle est donc une limite supérieure à l'énergie exacte. L'IC totale ("Full CI") est la limite que l'on peut atteindre dans une base donnée, c'est-à-dire qu'elle comprend toutes les excitations possibles des  $n$  électrons. Cependant l'IC totale accroît énormément les calculs avec le nombre d'électrons et la dimension des bases utilisées. Pour ces raisons de tels calculs servent habituellement de référence pour des systèmes comprenant un petit nombre d'électrons ( $n \leq 20$ ). La méthode CI limitée à un nombre d'excitation inférieure à la totalité des possibilités ("truncated CI") n'est pas "size consistent" (c'est à dire, par exemple, que l'énergie d'un dimère placé à distance infinie n'est pas égale à deux fois l'énergie du monomère). Cette propriété importante est garantie par des méthodes non variationnelles comme "many-body perturbation theory" ou "coupled cluster methods".

Dans le formalisme de Moller-Plesset, l'hamiltonien est représenté comme la somme de l'hamiltonien HF de l'état fondamental et d'une différence, entre l'hamiltonien exact et HF, traitée comme une perturbation. Dans la théorie de perturbation, la fonction d'onde et l'énergie, pour un état donné, donnent l'état appelé "zéro" ou fondamental auquel est ajoutée des corrections successives résultant des différents ordres de perturbation pour le traitement du système.

## II.2.2 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT) :

### II .2.2.1 Fondements de la théorie :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [20]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé. Hohenberg et Kohn, en 1964 [21], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie  $E[r(r)]$ , ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [22] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par " fonctionnelle " une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est  $F[f(r)]$ , où  $r$  est une variable de la fonction  $f$ . La dérivée fonctionnelle est la quantité  $\frac{\delta F}{\delta f}$  telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr \quad (\text{Eq :II.15})$$

Il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe  $v(r)$ . La densité électronique  $\rho(r)$  constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique (II.2.2) utilisé en début de ce chapitre peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de

densité électronique. La densité électronique  $\rho(r_1)$  de l'électron 1, de coordonnées  $r_1$ , est en fait l'élément diagonal d'une matrice densité  $\rho_1(r_1', r_1)$ . Si  $\Psi$  est la spin-orbitale donnant la densité  $\rho(r_1)$ , on peut alors calculer  $\rho(r_1)$  d'après l'expression :

$$\rho(r_1) = \rho(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \quad (\text{Eq :II.16})$$

où les  $s_i$  sont les coordonnées de spin et les  $r_i$  sont les coordonnées d'espace.  $\rho_1$  est donc une "matrice densité d'ordre 1" [23].

De la même manière, on définit une "matrice densité d'ordre 2"  $\rho_2(r_1' r_2', r_1 r_2)$  dont l'élément de matrice diagonal est  $\rho_2(r_1 r_2; r_1 r_2) = \rho_2(r_1 r_2)$  et dont l'expression est :

$$\rho_2(r_1' r_2', r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{Eq :II.17})$$

Il est important de noter que l'intégrale sur tout l'espace de  $\rho(r_1)$  donne le nombre d'électrons  $N_{\text{total}}$  du système, tandis que la matrice densité d'ordre 2 intègre sur le nombre de paires d'électrons

$$\frac{N(N-1)}{2}$$

Plus généralement, on peut construire une matrice que nous appellerons matrice densité d'ordre  $p$ , et telle que:

$$\rho_p(r_1' r_2' \dots r_p', r_1 r_2 \dots r_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_N(r_1' r_2' \dots r_N', r_1 r_2 \dots r_N) dr_{p+1} \dots dr_N \quad (\text{Eq :II.18})$$

Où  $\binom{N}{p}$  correspond au coefficient binomial.

Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie Provenant de l'hamiltonien II.2.2:

$$T[\rho_1] = \int \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r'_1, r_1) \right]_{(r'_1=r_1)} dr_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr$$

$$V_{ee} : J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

On constate que le terme  $V_{ee}[\rho]$  est composé de deux parties ; la première correspond à l'interaction coulombienne classique  $J[\rho]$ , et la seconde partie dite non-classique est appelée " énergie d'échange et de corrélation ".

### II.2.2.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [21] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

#### Premier théorème :

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien  $H$  de la forme de celui utilisé en début de ce chapitre II.2.2, le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(r)$  du système. Comme  $\rho(r)$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres  $\Psi$  de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si  $N$  est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(r) . dr = N$$

(Eq :II.19)

Connaissant la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale  $E_v[\rho]$ . Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(r) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (\text{Eq :II.20})$$

où  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.  $F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $F_{HK}[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

**Deuxième théorème :**

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_v[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai,  $\tilde{\rho}(r)$ , telle que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ , on a toujours  $E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que  $E_v[\rho]$  admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation  $\delta E_v = 0$  est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser  $E_v[\rho]$  avec la contrainte

$$\int \rho(r) dr = N.$$

On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange.

Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho]$$

Où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0$$

soit :

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[ \int \rho(r) dr \right] = \frac{\delta E_v(\rho)}{\delta \rho} - \mu$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient :

$$\begin{aligned} \delta A[\rho] &= \int \left[ \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \\ \iff \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr &= \int \mu \delta \rho dr \\ \iff \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} &= \mu \end{aligned} \tag{Eq :II .21}$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E_v[\rho]$ . D'après les équations (II.15) et (II.20), il vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \tag{Eq :II.21}$$



En remplaçant cette dernière équation dans l'expression, on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{Eq :II.22})$$

Où la quantité est appelée " potentiel chimique " du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

### II.2.3 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 [23]:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) = H \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](\mathbf{r}_i, t) \right) \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) \quad (\text{Eq :II.23})$$

$$\rho(\mathbf{r}_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_1, t)|^2$$

(Eq :II.24)

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 en fonction du temps :

$$V_{eff}(\mathbf{r}_1, t) = V_{ext}(\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1, t) \quad (\text{Eq :II.25})$$

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 :

$$\delta\rho_1(r_1, \omega) = \int \chi(r_1, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (\text{Eq :II.26})$$

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 :

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1) \varphi_j^*(r_1) \varphi_i(r_2) \varphi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (\text{Eq :II.27})$$

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

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (\text{Eq :II.28})$$

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 :

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

(Eq :II.29)

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 :

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

(Eq :II.30)

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

(Eq :II.31)

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

## II.2.4 L'approche du pseudo potentiel :

En chimie quantique, les méthodes de description par pseudo-potentiel (ou pseudo potentiel) sont un ensemble de méthodes visant à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits « de cœur », considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons dits « de valence ». Cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de faible énergie (qui sont constitutifs, par exemple, de liaisons chimiques) et crée ainsi un gain important des ressources informatiques nécessaires aux calculs.

Un pseudo potentiel peut être généré pour un élément chimique dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement, selon différentes méthodes (empiriques ou non). Ce pseudo potentiel peut être ensuite spécifiquement utilisé pour un système donné (cas des pseudo-potentiels empiriques) ou pour un ensemble de systèmes (moléculaires ou solides) afin d'en décrire les différentes propriétés physiques. Dans tous les cas, la description du « cœur » du pseudo potentiel est inchangée.

De nombreux schémas de génération de pseudo-potentiels existent. Ils peuvent se baser sur une approche empirique (les paramètres sont ajustés sur les propriétés d'un système réel) ou sur des approches variées et nombreuses se basant sur une modification mathématique de la fonction d'onde électronique en deçà d'une distance donnée au noyau de l'atome.

L'approche du pseudo potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques alors que les électrons de cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome. La distribution des électrons de cœur peut donc être considérée comme pratiquement inchangée même lorsque l'atome est placé dans un milieu chimique différent de celui de l'atome isolé. C'est sur cette propriété que se fonde l'approximation dite du cœur gelé (frozen-core approximation) qui consiste à calculer, pour l'atome isolé, la configuration électronique de l'ion. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant de manière explicite dans les calculs (et donc le nombre d'équation à résoudre) s'en trouve fortement réduit; seuls les électrons de valence sont pris en compte (a titre d'exemple, pour un cristal de 100 atomes de silicium on passe de 1 400 à 400 électrons).

### II.3 Les fonctions de Bases :

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 [24]

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (\text{Eq :II-32})$$

$N$  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 :

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

(Eq :II.33)

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 :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO}$$

(Eq :II.34)

$d_{\lambda}$  étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $g_{\lambda}$ .

$K$  est le degré de contraction.

On peut définir les bases suivantes :

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

## CHAPITRE III

### Résultats et discussions

#### III.1) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$ :

##### III.1.1) Etude structurale :

Afin de réaliser l'objectif de ce travail, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie avec la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles hybrides (B3LYP) et (PBE0). Nous avons utilisé le pseudo potentiel Lanl2DZ pour décrire les électrons cœur de l'iridium et la base 6-31G\* sur tous les autres atomes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-1.

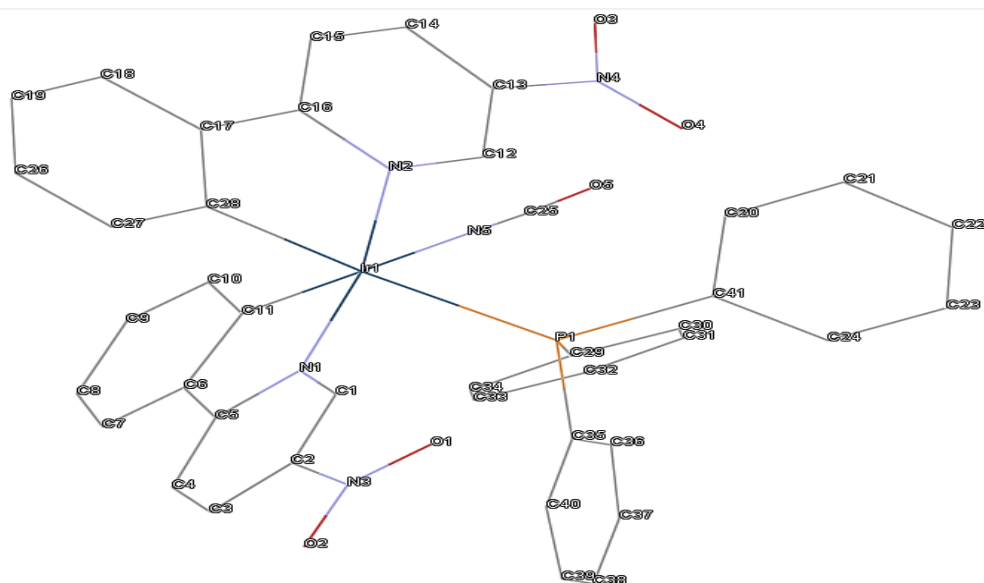
**Tableau III.1:** Les paramètres géométriques calculés et expérimentaux de ( $\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$ ). (Les distances en Å, les angles en degré °).

NCO	B3LYP	PBE0	EXP
Liaisons (Å) et angles (°)			
Ir1–N1	2.072	2.046	2.049(4)
Ir1–N2	2.093	2.063	2.032(4)
Ir1–C11	2.031	2.011	2.043(5)
Ir1–C22	2.044	2.029	2.020(5)
Ir1–N5	2.167	2.137	2.134(4)
Ir1–P1	2.535	2.450	2.428(1)
N3–O1	1.223	1.213	1.192(8)
N3–O2	1.225	1.215	1.217(7)
N4–O3	1.224	1.214	1.200(1)
N4–O4	1.225	1.214	1.230(9)
N5–C41	1.197	1.196	1.077(7)
C41–O5	1.188	1.183	1.232(8)
N1–Ir1–N2	170.6	170.6	170.0(2)
C11–Ir1–P1	173.9	174.1	175.7(2)
C22–Ir1–N5	171.1	171.2	172.0(2)

N1–Ir1–C22	92.3	92.1	91.2(2)
C22–Ir1–N2	79.5	79.7	81.5(2)
N2–Ir1–N5	92.9	92.9	91.9(2)
N5–Ir1–N1	91.4	91.4	94.7(2)
C11–Ir1–N1	79.9	80.2	79.6(2)
C11–Ir1–C22	89.9	89.7	87.5(2)
C11–Ir1–N2	95.2	94.8	93.0(2)
C11–Ir1–N5	87.9	87.5	88.4(2)
P1–Ir1–N1	90.8	90.8	97.8(1)
P1–Ir1–C22	95.6	95.6	96.2(2)
P1–Ir1–N2	97.6	97.5	89.9(1)
P1–Ir1–N5	86.9	87.3	88.4(1)
Ir1–N5–C41	142.3	141.9	178.2(6)
N5–C41–O5	177.0	176.7	177.3(8)

Les résultats obtenus avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 sont globalement en bon accord avec l'expérience. Les distances des liaisons Ir1–N1 et Ir1–N2 sont égales à 2.072Å et 2.093Å avec la fonctionnelle B3LYP respectivement et à 2.046Å et 2.0634Å avec la fonctionnelle PBE0 respectivement. Donc les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE0 sont plus proches à l'expérience que la fonctionnelle B3LYP. L'angle Ir1–N5–C41 est le seul paramètre avec lequel on trouve un grand écart (30°) il est de 142.3 et 141.9 avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 respectivement et de 178.2 avec l'expérience. Les autres paramètres sont présentés dans le tableau III-1.



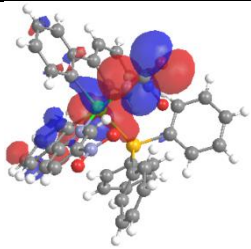
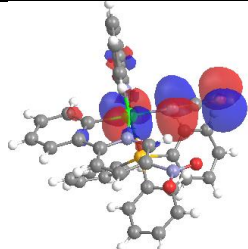
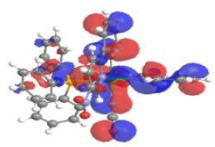
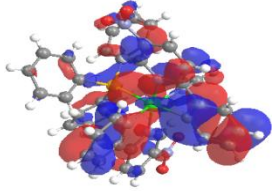


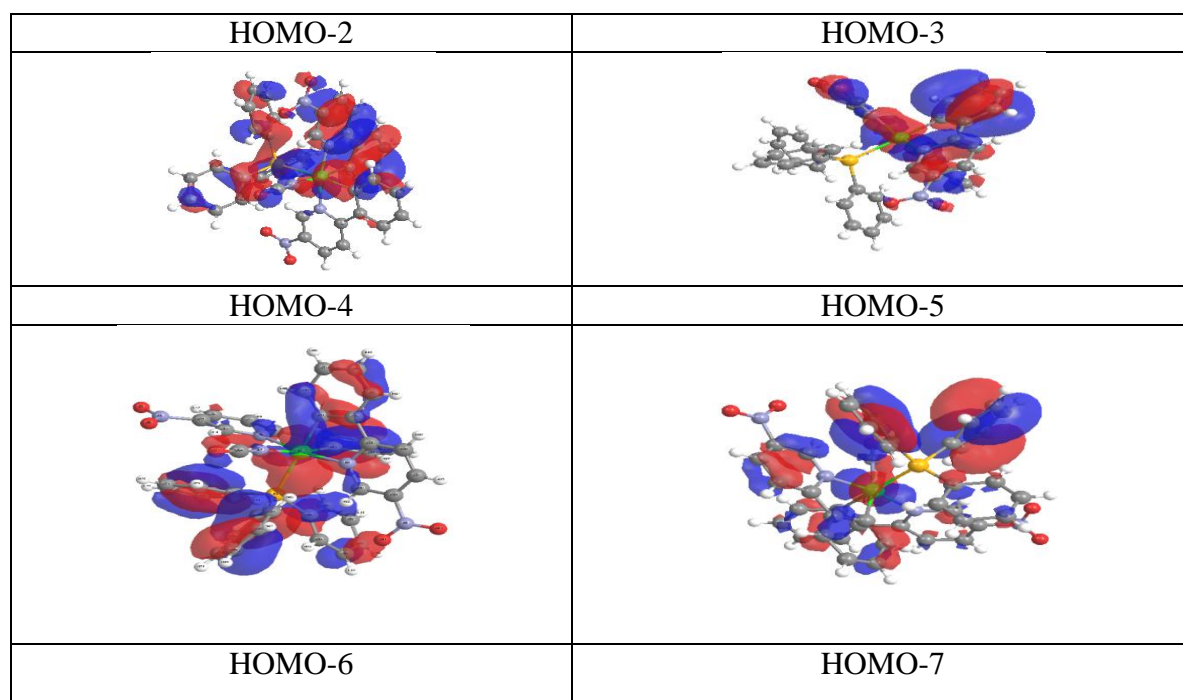
**Figure III.1:** La structure géométrique du complexe  $(\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$ .

### III.1.2) Etude orbitalaire :

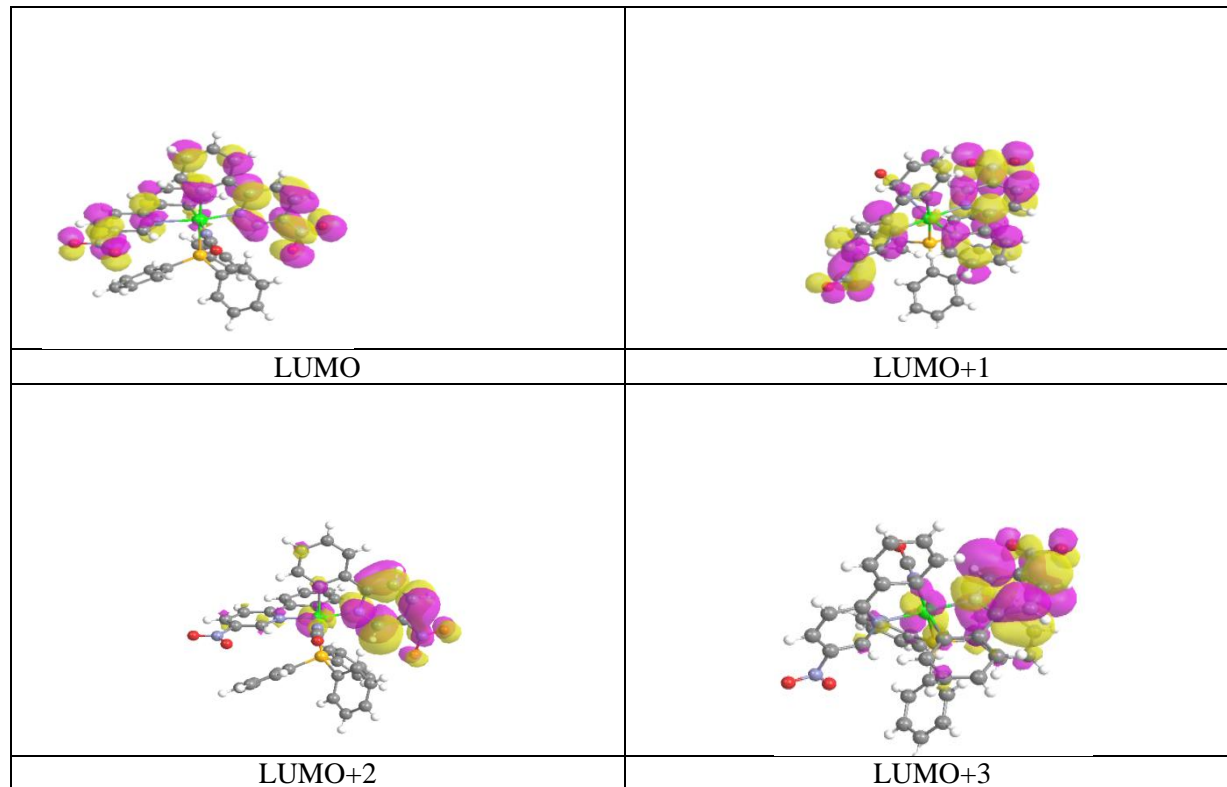
On remarque sur le tableau III.2 que les deux orbitales HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur le métal et sur le ligand NCO. L'orbitale HOMO-2 est délocalisée sur le métal et sur le phényle. Les trois orbitales HOMO-3, HOMO-4 et HOMO-5 sont délocalisées sur l'atome central et sur les ligands phényle-pyridine. Les deux dernières orbitales HOMO-6 et HOMO-7 sont délocalisées sur le métal et sur les trois phényles liées au phosphore. Concernant les orbitales LUMOs elles sont globalement délocalisées sur les ligands phényles-pyridine et sur l'orbitale

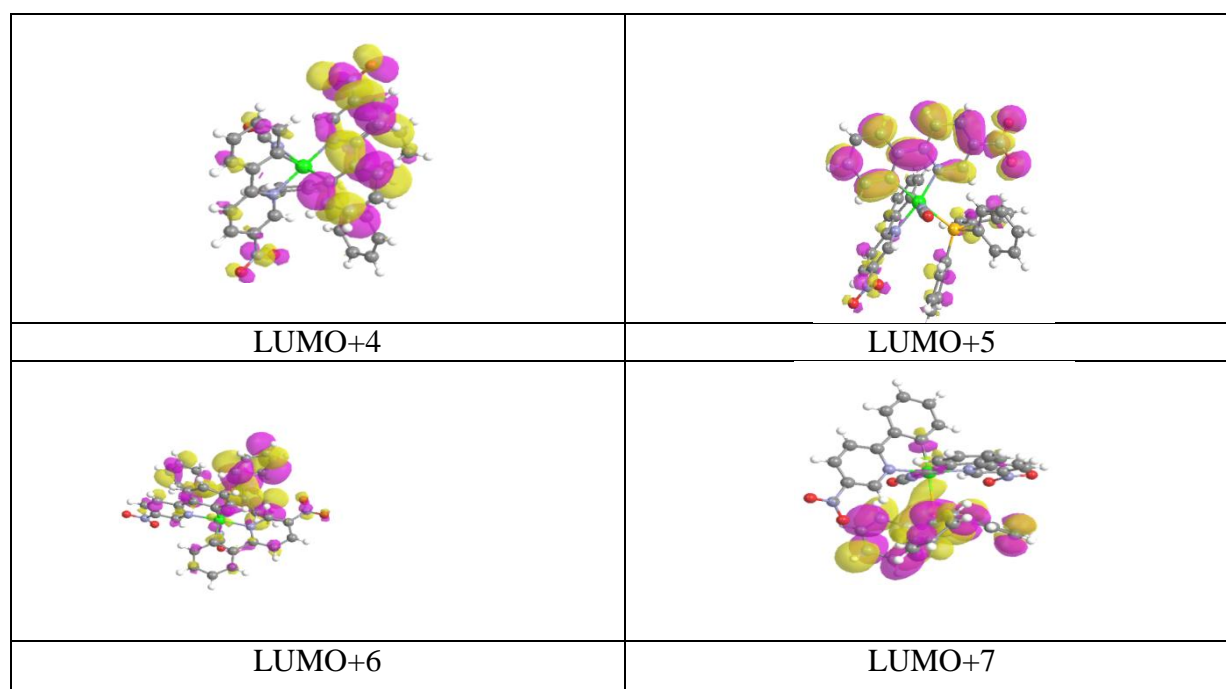
**Tableau III.2:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe  $(\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  B3LYP.

NCO	Caractère de l'orbitale	Energie(ev)
<b>B3LYP</b>		
LUMO+7	$\pi^*_{\text{tris phy}}$	-0.85
LUMO+6	$\pi^*_{\text{tris phy}}$	1.02
LUMO+5	$\pi^*_{\text{phy-py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-1.26
LUMO+4	$\pi^*_{\text{phy-py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-1.46
LUMO+3	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-2.00
LUMO+2	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-2.09
LUMO+1	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-2.94
LUMO	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-2.983
HOMO	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCO}}$	-5.488
HOMO-1	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCO}}$	-5.598
HOMO-2	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{phy}}$	-6.230
HOMO-3	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{(phy-py)}}$	-6.631
HOMO-4	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{(py-phy)}}$	-6.778
HOMO-5	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{(phy-py)}}$	-6.868
HOMO-6	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{(tris phy)}}$	-6.995
HOMO-7	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{(tris phy)}}$	-7.064
		
HOMO-1	HOMO	
		



**Figurer III .2** :les iso surface des orbitales HOMOs du complexe  $(\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO}))$  obtenue avec la méthode B3LYP.





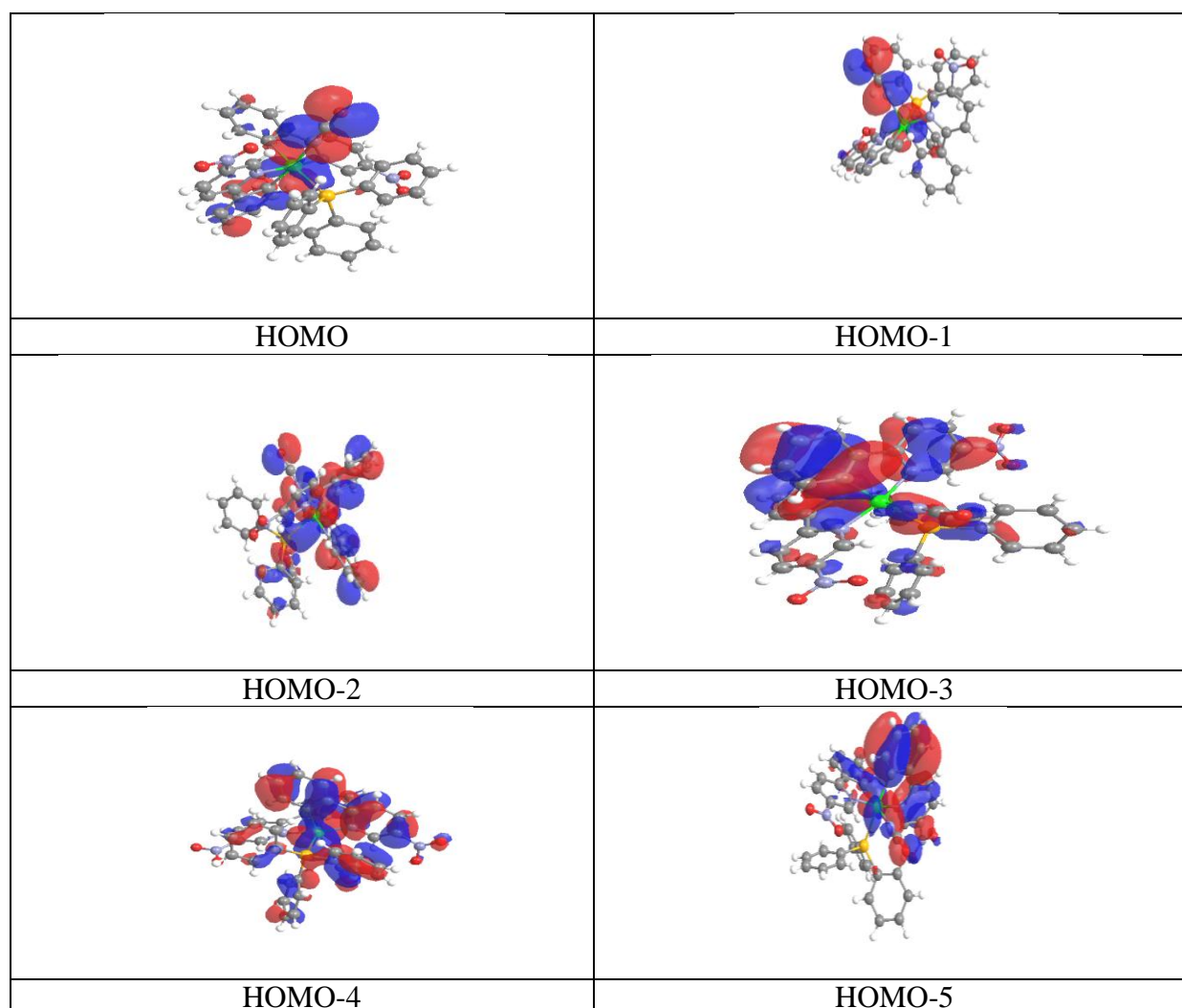
**Figure III.3** : les isosurface des orbitales LUMOs du complexe  $(\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO}))$  obtenue avec la méthode B3LYP.

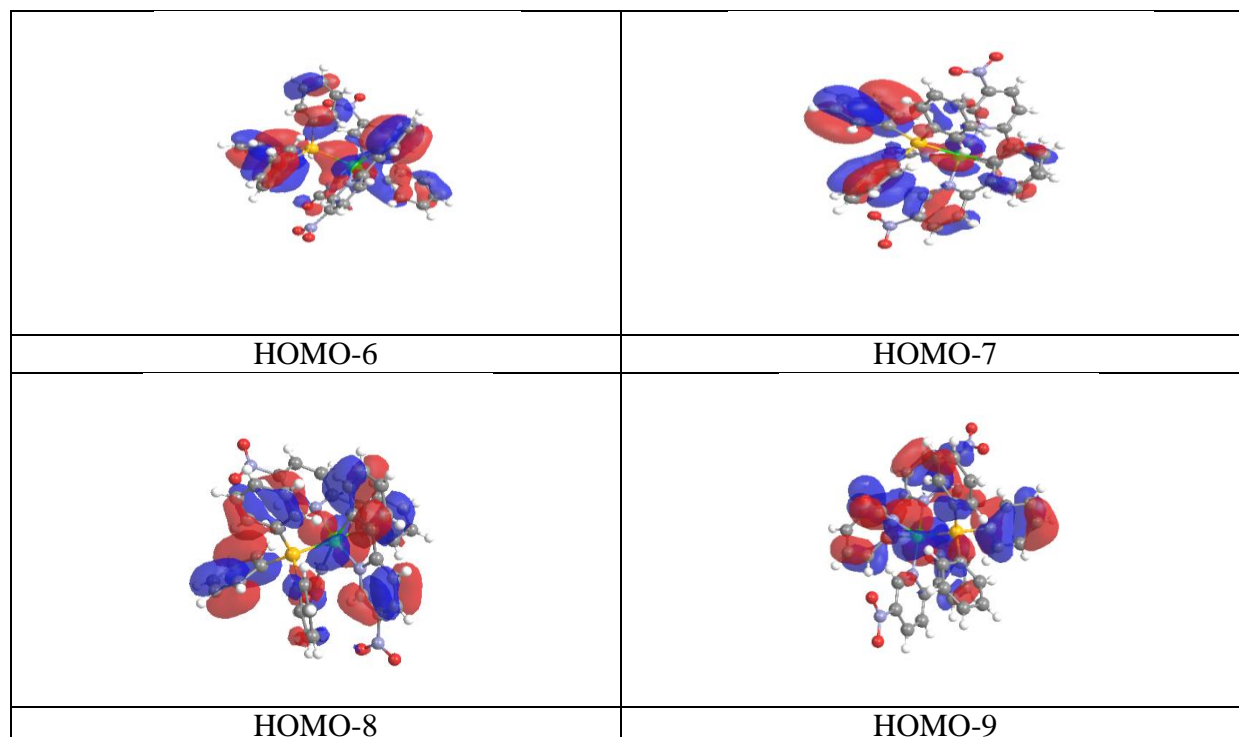
**Tableau III.3**: Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMOs du complexe  $(\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO}))$  PBE0.

NCO	Caractère des Orbitales	Energie( ev)
PBE0		
LUMO+6	$\pi^*(\text{trisphy})$	-0 ,893
LUMO+5	$\pi^*_{\text{phy-py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-1,072
LUMO+4	$\pi^*_{\text{phy-py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-1,273
LUMO+3	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-1 ,843
LUMO+2	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-1,926
LUMO+1	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-2,789
LUMO	$\pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	-2 ,841
HOMO	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCO}}$	-5.488
HOMO-1	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCO}}$	-5.598
HOMO-2	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{phy}}$	-6.468
HOMO-3	$\pi_{\text{trisphy}}$	-6.861
HOMO-4	$d_{\text{Ir}} + \pi(\text{phy-py})$	-7.023

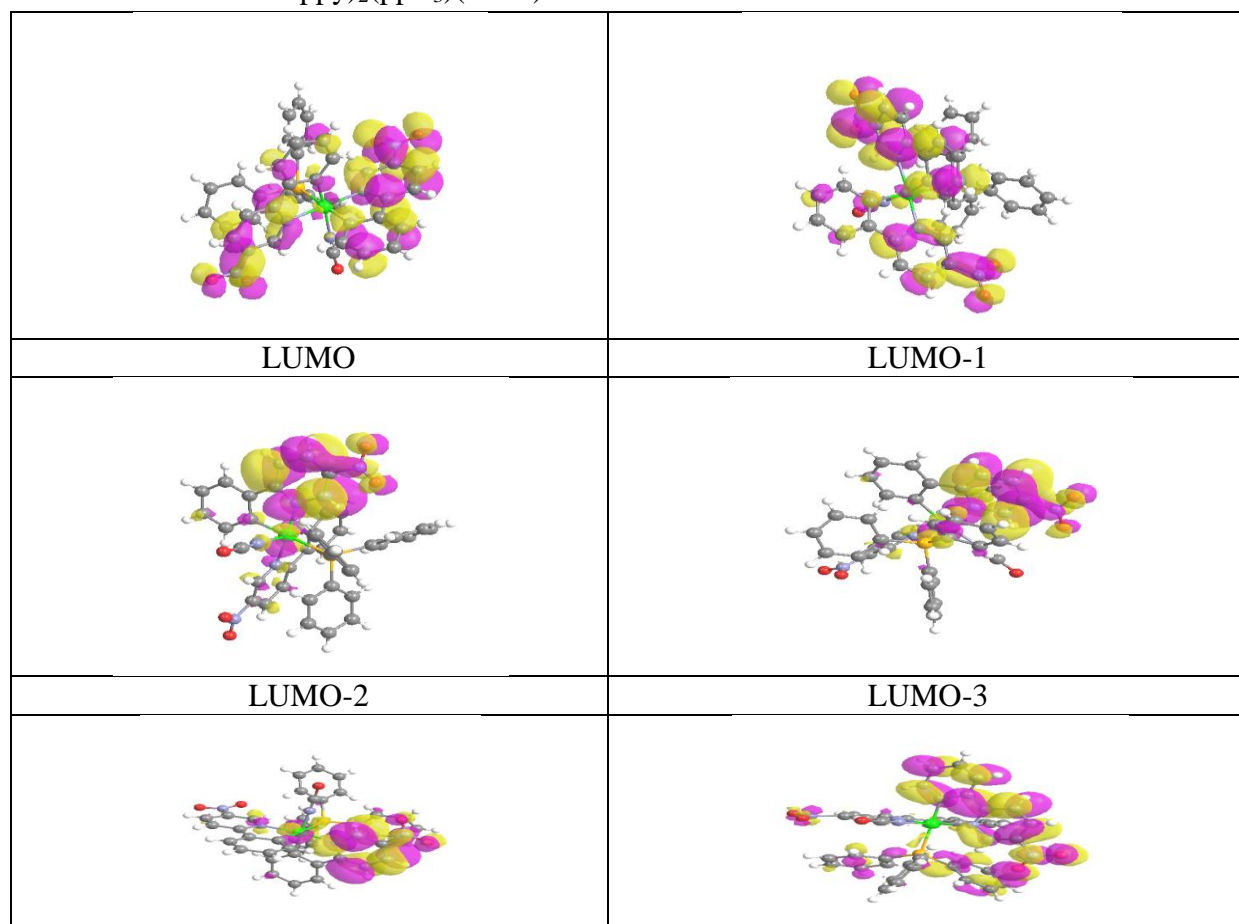
HOMO-5	$d_{Ir^+}\pi_{(phy-py)}$	-7.116
HOMO-6	$d_{Ir^+}\pi_{(trisphy)}$	-7.255
HOMO-7	$d_{Ir^+}\pi_{(phy-py)}$	-7.325

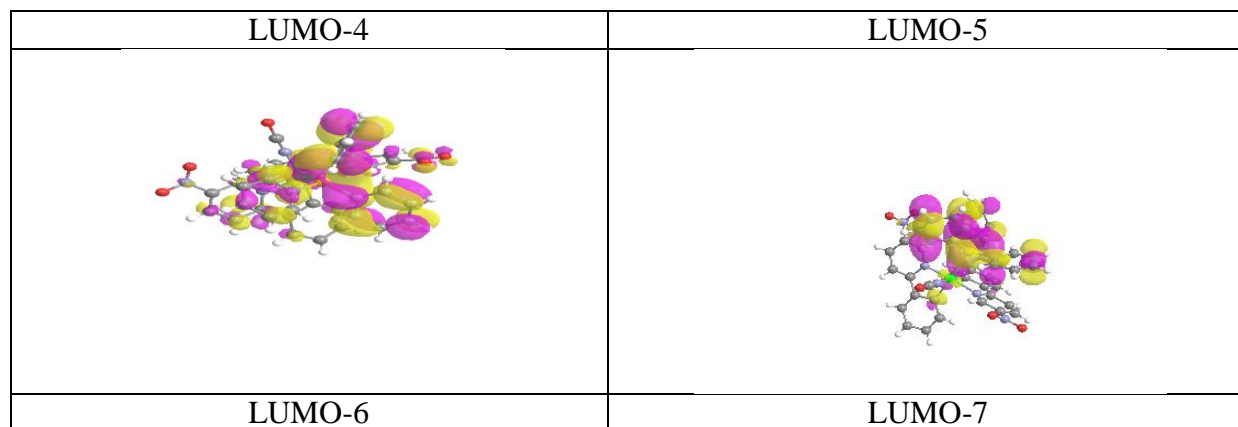
On remarque sur le tableau III.3 que les deux orbitales HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur le métal et sur le ligand NCO. L'orbitale HOMO-2 est délocalisée sur le métal et sur le phényle. Les trois orbitales HOMO-3, HOMO-4 et HOMO-5 sont délocalisées sur l'atome central et sur les ligands phényle-pyridine. Les deux dernières orbitales HOMO-6 et HOMO-7 sont délocalisées sur le métal et sur les trois phényles liés au phosphore. Concernant les orbitales LUMOs elles sont globalement délocalisées sur les ligands phényles-pyridine et sur l'orbitale  $\pi^*_{nitro}$ .





**Figure III. 4** :les iso surface des orbitales HOMOs du complexe  $(\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO}))$  obtenue avec la methode PBE0.



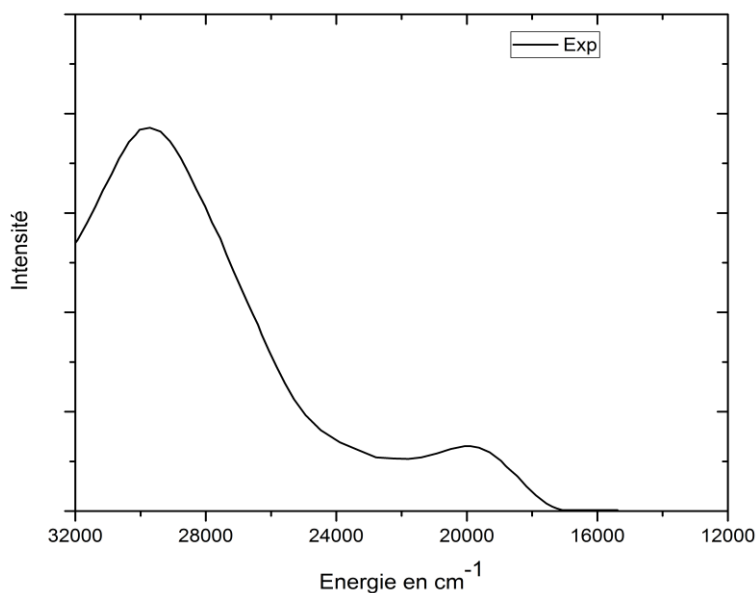


**Figure III.5** :les iso surface des orbitales LUMOs du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  obtenue avec la methode PBE0.

### III-1-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$

#### III.1.3.a) Le spectre expérimental :

Le spectre UV-vis expérimental du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  débute à  $17000\text{cm}^{-1}$ . Il comporte deux bandes. La première bande est faible elle est observée vers  $20000\text{cm}^{-1}$ . La deuxième est intense elle est observée vers  $30000\text{cm}^{-1}$  (figure III. 6)



**Figure III.6** : Le spectre UV-vis expérimental du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$

**III.1.3.b) Etude TD-DFT/B3LYP.**

Afin d'étudier le spectre d'absorption électronique du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCO), les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT/B3LYP. Le tableau III.4 détaille les états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCO) calculés avec la fonctionnelles hybride B3LYP.

**Tableau III.4 :** Les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCO) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

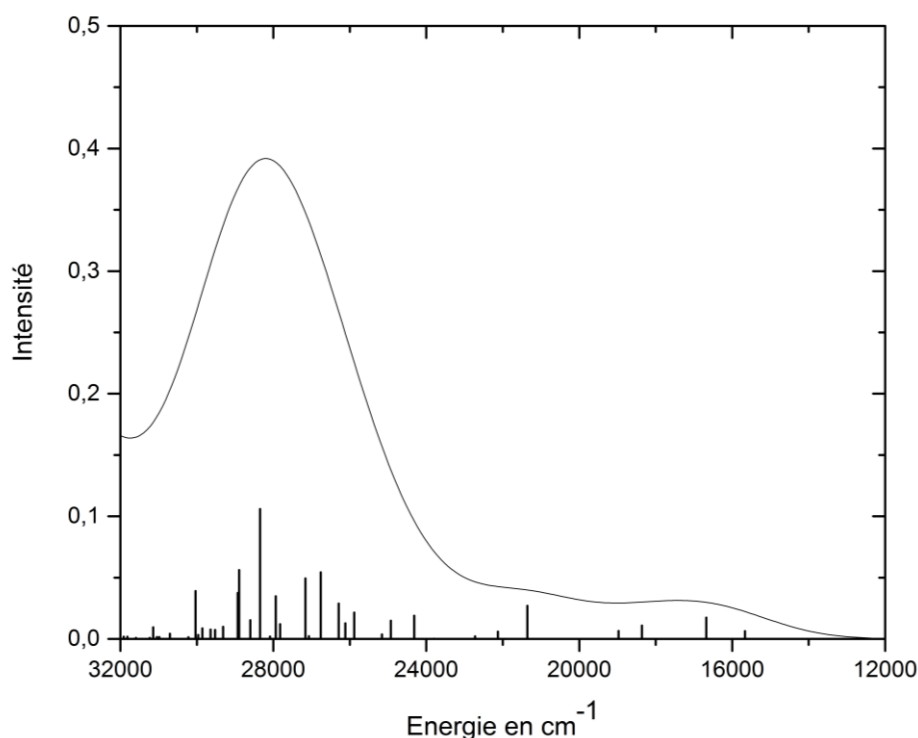
Etats	Excitation	Caractère	Energie eV	Energie cm <sup>-1</sup>	<i>f</i>
S <sub>1</sub> 191-> 192	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	1,942	15670	0.006
S <sub>2</sub> 191->193	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,068	16680	0.017
S <sub>3</sub> 190->192	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,276	18360	0.011
S <sub>4</sub> 190->193	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,352	18975	0.007
S <sub>5</sub> 189->192	D <sub>Ir</sub> +π <sub>phy</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,648	21360	0.027
S <sub>6</sub> 189->193	D <sub>Ir</sub> +π <sub>phy</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,743	22130	0.006
S <sub>7</sub> 191->194	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,818	22730	0.002
S <sub>8</sub> 191->195	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	2,951	23710	0.001
S <sub>9</sub> 188->192	D <sub>Ir</sub> +π <sub>(phy-py)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,015	24320	0.02
S <sub>10</sub> 188->193	D <sub>Ir</sub> +π <sub>(phy-py)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,090	24930	0.015
S <sub>11</sub> 187->192	d <sub>Ir</sub> +π <sub>(phy-py)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,119	25160	0.004
S <sub>12</sub> 190->194	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,209	25890	0.022
S <sub>13</sub> 190->195	D <sub>Ir</sub> +π <sub>NCO</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,2382	26120	0.013
S <sub>14</sub> 187->193 190->195 184->193	D <sub>Ir</sub> +π <sub>(phy-py)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub> D <sub>Ir</sub> +π <sub>(NCO)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub> D <sub>Ir</sub> +π <sub>(tris phy)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,2597	26295	0.029
S <sub>15</sub> 186->192 187->192	D <sub>Ir</sub> +π <sub>(phy-py)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub> D <sub>Ir</sub> +π <sub>(phy-py)</sub> →π* <sub>py+</sub> π* <sub>nitro</sub>	MLCT /LLCT	3,318	26765	0.054



	182->192	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>16</sub>	186->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,3566	27075	0.002
S <sub>17</sub>	185->192	$D_{Ir}+\pi_{( tris phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,368	27165	0.049
	186->192	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
	186->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>18</sub>	185->193	$D_{Ir}+\pi_{( tris phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,450	27825	0.012
	184->192	$D_{Ir}+\pi_{( tris phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
	183->192	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>19</sub>	185->193	$D_{Ir}+\pi_{( tris phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,464	27940	0.035
S <sub>20</sub>	183->192	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,482	28090	0.002
S <sub>21</sub>	182->192	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,520	28350	0.106
	189-> 194	$D_{Ir}+\pi_{(phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>22</sub>	189->194	$D_{Ir}+\pi_{(phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,546	28601	0.015
S <sub>23</sub>	184->193	$D_{Ir}+\pi_{( tris phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,582	28894	0.056
	182->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>24</sub>	182->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,587	28930	0.038
S <sub>25</sub>	191->196	$D_{Ir}+\pi_{NCO} \rightarrow \pi^*_{(phy-py)} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,635	29315	0.010
	183->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>26</sub>	183->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,661	29530	0.007
	182->193	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
	191->197	$D_{Ir}+\pi_{(phy-py)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
	181->193	$D_{Ir}+\pi_{phy} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>27</sub>	181->192	$D_{Ir}+\pi_{phy} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,675	29645	0.008
	180->192	$D_{Ir}+\pi_{phy} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$				
S <sub>28</sub>	189->195	$D_{Ir}+\pi_{(phy)} \rightarrow \pi^*_{py} \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3,702	29860	0.009

Les trois premiers états excités singulets ont été calculés à 15670 cm<sup>-1</sup>, 16680 cm<sup>-1</sup> et 18360 cm<sup>-1</sup> de forces d'oscillateur 0.006, 0.017 et 0.011 respectivement. Ils possèdent tous des caractères mixtes MLCT/LLCT. Ces trois états contribuent à la formation de la bande faible qui apparaît vers 17000 cm<sup>-1</sup> (figure III.7). L'état excité S<sub>5</sub> calculé à 21360 cm<sup>-1</sup> (f=0.027) est responsable de l'apparition de l'épaule qui apparaît vers 21500 cm<sup>-1</sup>. Cet état possède un caractère mixte MLCT/LLCT. L'intervalle énergétique compris entre

24000 $\text{cm}^{-1}$  et 31000  $\text{cm}^{-1}$  est caractérisé par l'existence de plusieurs états excités avec des intensités variantes. Ils possèdent tous des caractères mixtes MLCT/LLCT. Les états  $S_{15}$ ,  $S_{17}$ ,  $S_{19}$  et  $S_{21}$  possèdent des forces d'oscillateur significatives comprises entre 0.035 et 0.106. L'ensemble de ces états est le majeur contributeur à la formation de la bande intense du spectre vers 28500 $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III .7:** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  obtenu au niveau TD-DFT/ B3LYP

### III.1.3.c) Etude TD-DFT/PBE0 :

Les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT/PBE0. Le tableau III.5 détaille les états excités singulets les plus bas du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  calculés avec la fonctionnelle hybride PBE0.

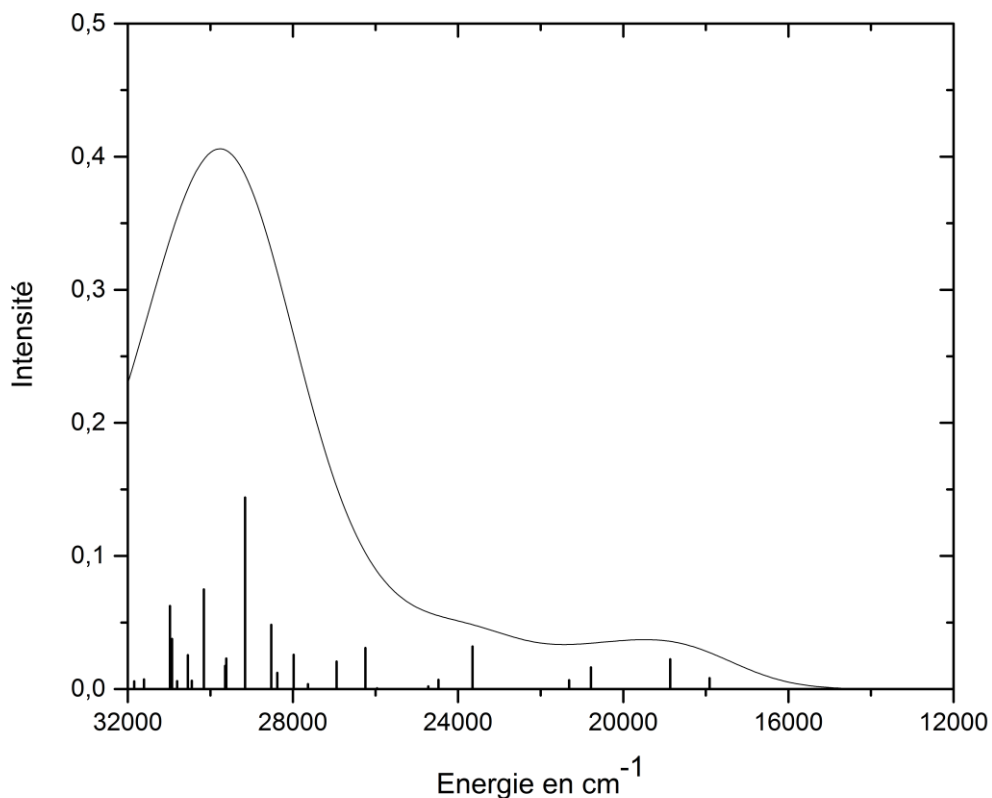
**Tableau III.5 :** Les énergies des transitions verticales ( $\text{cm}^{-1}$  et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

Etats	Excitation	Caractère	Energi	$E_{\text{cm}^{-1}}$	$f$
-------	------------	-----------	--------	----------------------	-----

				<b>e</b>		
S <sub>1</sub>	191-> 192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	2.220	17910	0.0082
S <sub>2</sub>	191->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	2.338	18862	0.0224
S <sub>3</sub>	190->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	2.576	20782	0.0162
S <sub>4</sub>	190->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	2.642	21312	0.0066
S <sub>5</sub>	189->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	2.932	23652	0.0320
S <sub>6</sub>	189->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.034	24478	0.0070
S <sub>7</sub>	191->194	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.065	24721	0.0020
S <sub>8</sub>	191->195	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.218	25961	0.0005
S <sub>9</sub>	188->192	$\pi_{\text{phy}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT	3.253	26244	0.0308
S <sub>10</sub>	188 >193	$\pi_{\text{phy}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT	3.340	26943	0.0206
S <sub>11</sub>	187->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.426	27637	0.0037
	185->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{tris phy})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>12</sub>	190->194	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.469	27983	0.0257
S <sub>13</sub>	190->195	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCO}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.518	28379	0.0121
	187->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>14</sub>	187->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.536	28524	0.0482
	184->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>15</sub>	186->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.615	29160	0.1439
S <sub>16</sub>	186->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.671	29613	0.0229
S <sub>17</sub>	185->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{tris phy})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.675	29641	0.0174
	186->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	183->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>18</sub>	185->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{tris phy})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.738	30156	0.0748
S <sub>19</sub>	184->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.775	30450	0.0062
	183->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$				
S <sub>20</sub>	189->194	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.787	30546	0.0254
	182->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>21</sub>	183->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.819	30804	0.0060
	189-> 194	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>22</sub>	182->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.834	30931	0.0377
S <sub>23</sub>	184->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.840	30977	0.0624
	183->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})}\rightarrow\pi^*_{\text{py}}+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			

S <sub>24</sub>	182->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}+\pi(\text{phy-py})} \rightarrow \pi^*_{\text{py}+} \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.919	31610	0.0072
	184->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}+\pi(\text{phy-py})} \rightarrow \pi^*_{\text{py}+} \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>25</sub>	176 ->193	$\mathbf{d}_{\text{Ir}+\pi(\text{phy-py})} \rightarrow \pi^*_{\text{py}+} \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.948	31845	0.0058
S <sub>26</sub>	191->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}+\pi_{\text{NCO}}} \rightarrow \pi^*(\text{py-phy})+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.974	32056	0.0027
S <sub>27</sub>	173->192	$\mathbf{d}_{\text{Ir}+\pi_{\text{py}}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}+} \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.976	32071	0.0002
S <sub>28</sub>	191->197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}+\pi_{\text{NCO}}} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.986	32151	0.0043

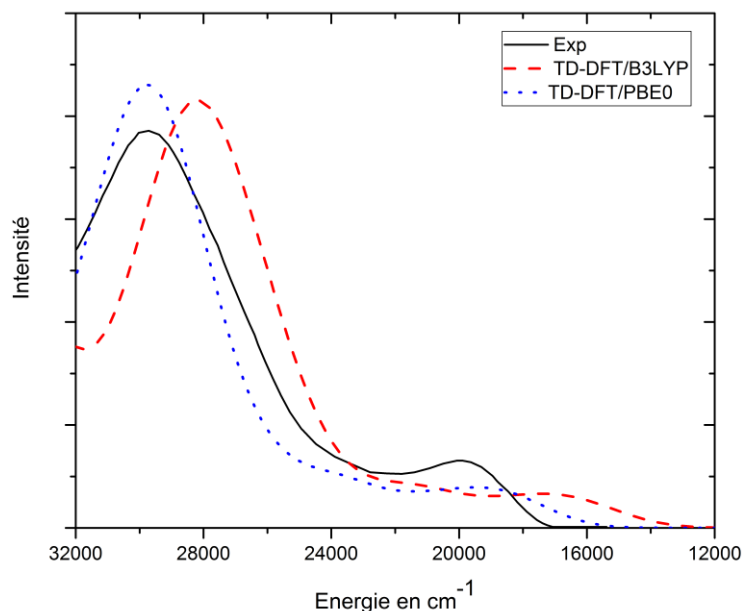
Les quatre premiers états excités singulets sont calculés entre 17910 et 21300 cm<sup>-1</sup> de forces d'oscillateur comprises entre 0.0066 et 0.0224. Ils possèdent tous des caractères mixtes MLCT/LLCT. L'ensemble de ces états contribuent à l'apparition de la bande faible vers 19000cm<sup>-1</sup>. L'état excité S<sub>5</sub> calculé à 23652 cm<sup>-1</sup> (f=0.0320) est responsable de l'apparition de l'épaule à 24000cm<sup>-1</sup>. Les deux états excités S<sub>9</sub> et S<sub>10</sub> sont les seuls états qui possèdent des caractères purs (LLCT) dans tout le spectre. Le domaine énergétique compris entre 26000 cm<sup>-1</sup> et 31000cm<sup>-1</sup> est caractérisé par l'existence de nombreux états excités avec des forces d'oscillateur significatives. L'état excité S<sub>15</sub> calculé à 29160 cm<sup>-1</sup> est l'état qui a la plus grande force d'oscillateur de tout le spectre f=0.1439. L'ensemble des états excité calculé entre 26444 cm<sup>-1</sup> et 32150 cm<sup>-1</sup> contribue à la formation de la bande intense du spectre qui apparait vers 30000cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.8 :** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  obtenu au niveau TD-DFT/PBE0

#### **III.1.4) Etude comparative entre les résultats théoriques (B3LYP et PBE0) et les résultats expérimentaux :**

On remarque sur la figure III.9 que les deux spectres calculés avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 débutent à  $13000\text{cm}^{-1}$  et  $15000\text{cm}^{-1}$  respectivement. Tandis que le spectre expérimental débute à  $17000\text{cm}^{-1}$ . Donc on peut dire que la fonctionnelle PBE0 reproduit mieux le spectre expérimental dans cette partie du bas du spectre. On remarque aussi que les trois spectres ont la même allure, ils possèdent tous deux bandes, l'une faible et l'autre intense.



**Figure III.9 :** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$  obtenu au niveau TD-DFT/ PBE0 et B3LYP et EXP

## III-2) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$ :

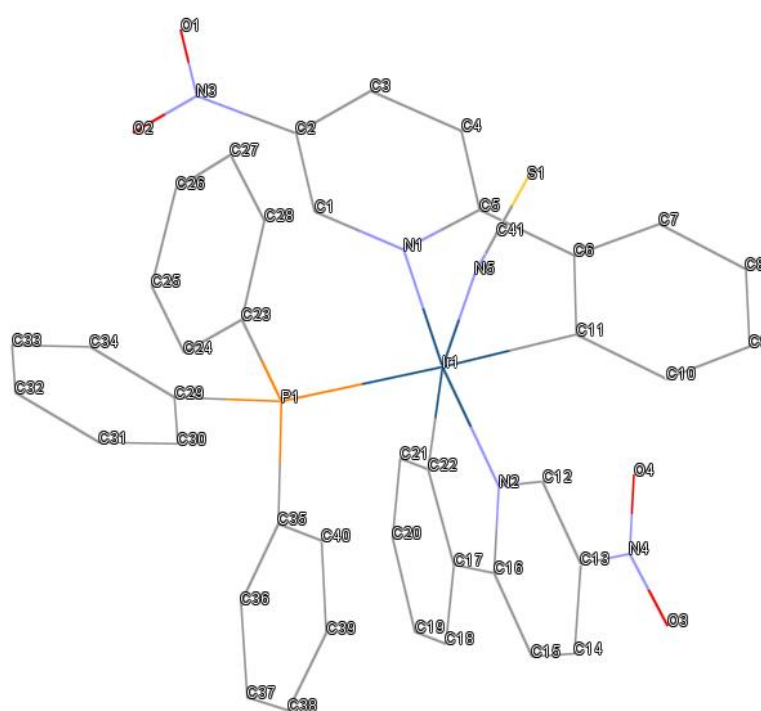
### III.2.1) Etude structurale :

Afin de réaliser l'objectif de ce travail, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie avec la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles hybrides (B3LYP) et (PBE0). Nous avons utilisé le pseudo potentiel Lanl2DZ pour décrire les électrons de l'iridium et la base 6-31G\* sur tous les autres atomes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-6.

**Tableau III.6:** Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de ( $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$ ). (Les distances en Å, les angles en degré °).

<b>NCS</b>	<b>B3LYP</b>	<b>PBE0</b>	<b>EXP</b>
Liaisons (Å°) et angles (°)			
Ir <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	2.096	2.066	2.075(5)
Ir <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	2.073	2.048	2.051(5)
Ir <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	2.047	2.033	2.050(6)
Ir <sub>1</sub> -C <sub>22</sub>	2.029	2.010	2.016(6)
Ir <sub>1</sub> -N <sub>5</sub>	2.138	2.104	2.099(5)
Ir <sub>1</sub> -P <sub>1</sub>	2.544	2.457	2.443(2)
N <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	1.220	1.213	1.208(9)
N <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	1.224	1.214	1.222(9)
N <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	1.22	2.215	1.197(9)
N <sub>4</sub> -O <sub>4</sub>	1.224	2.212	1.202(8)
N <sub>5</sub> -C <sub>41</sub>	1.179	1.178	1.154(9)
C <sub>41</sub> -S <sub>1</sub>	1.622	1.613	1.620(7)
N <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	170.6	170.7	170.9(2)
C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -P <sub>1</sub>	174.1	174.2	178.4(2)
C <sub>22</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>5</sub>	172.3	172.3	171.5(2)
N <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>22</sub>	95.0	94.5	95.6(2)
C <sub>22</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	80.0	80.3	79.9(2)
N <sub>2</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>5</sub>	93.0	93.0	92.5(2)
N <sub>5</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	91.3	91.5	91.3(2)
C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	79.4	79.7	80.1(2)
C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>22</sub>	89.6	89.4	87.3(2)
C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	92.4	80.3	91.7(2)
C <sub>11</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>5</sub>	87.2	87.0	89.0(2)
P <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	97.6	97.6	98.3(1)
P <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -C <sub>22</sub>	97.6	95.8	93.2(2)
P <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	90.8	90.4	89.9(1)
P <sub>1</sub> -Ir <sub>1</sub> -N <sub>5</sub>	87.7	87.8	90.7(2)
Ir <sub>1</sub> -N <sub>5</sub> -C <sub>41</sub>	165.7	169.4	169.5(5)
N <sub>5</sub> -C <sub>41</sub> -S <sub>1</sub>	178.2	178.1	178.6(7)

Les résultats obtenus avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 sont globalement en bon accord avec l'expérience. Les distances des liaisons Ir1–N1 et Ir1–N2 sont égales à 2.096 Å et 2.073 Å avec la fonctionnelle B3LYP respectivement et à 2.066 Å et 2.048 Å avec la fonctionnelle PBE0 respectivement. Donc les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE0 sont plus proches à l'expérience que la fonctionnelle B3LYP. Les angles Ir1–N5–C41 et P1–Ir1–N5 sont égales à 165.7 et 87.7 avec la fonctionnelle B3LYP respectivement et à 169.4 et 87.8 avec la fonctionnelle PBE0 respectivement. Donc les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE0 sont plus proches à l'expérience que la fonctionnelle B3LYP. Les autres paramètres sont présentés dans le tableau III.6.



**Figure III.10:** La structure géométrique du complexe (Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>)(pph<sub>3</sub>)(NCS).

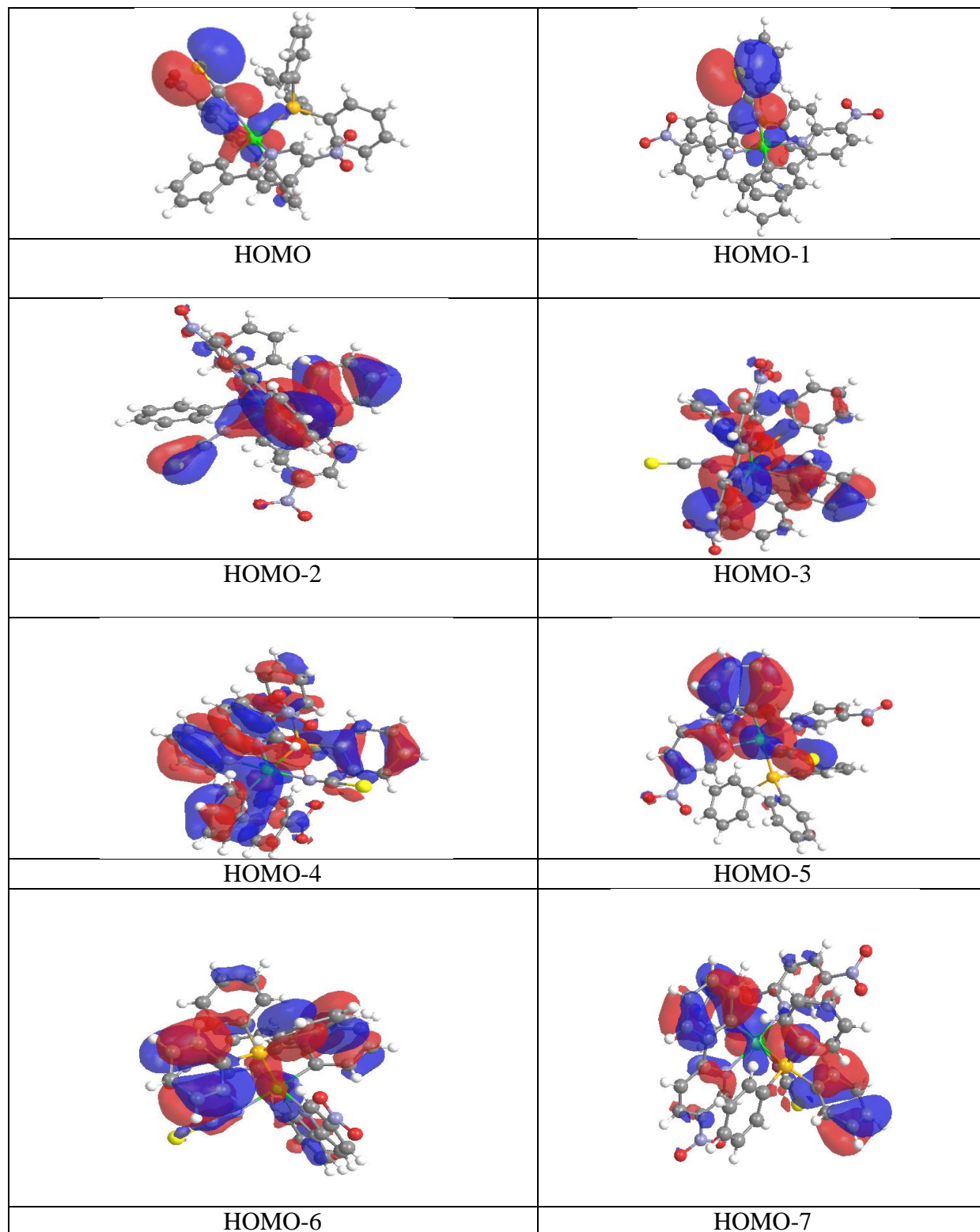
### III.2.2) Etude orbitalaire :

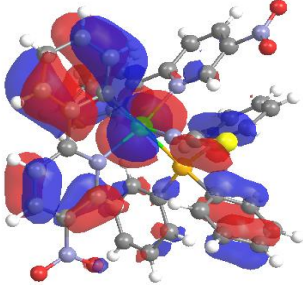
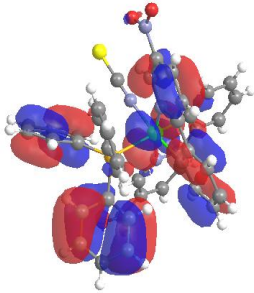
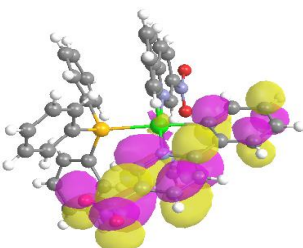
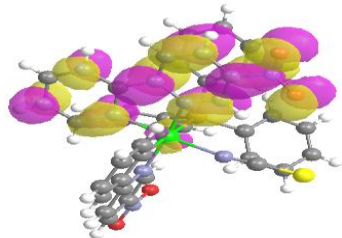
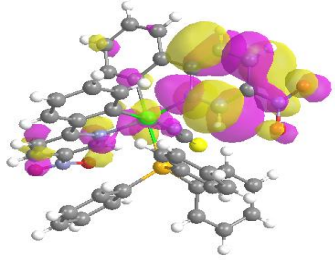
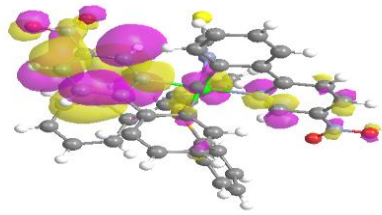
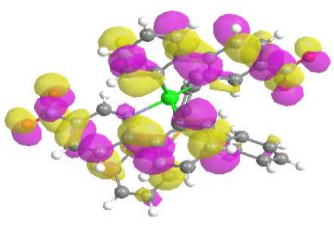
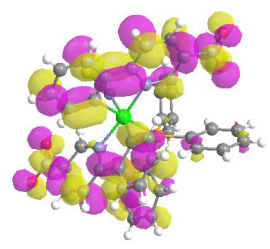
**Tableau III.7:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMO et LUMOs du complexe (Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>)(pph<sub>3</sub>)(NCS) B3LYP.

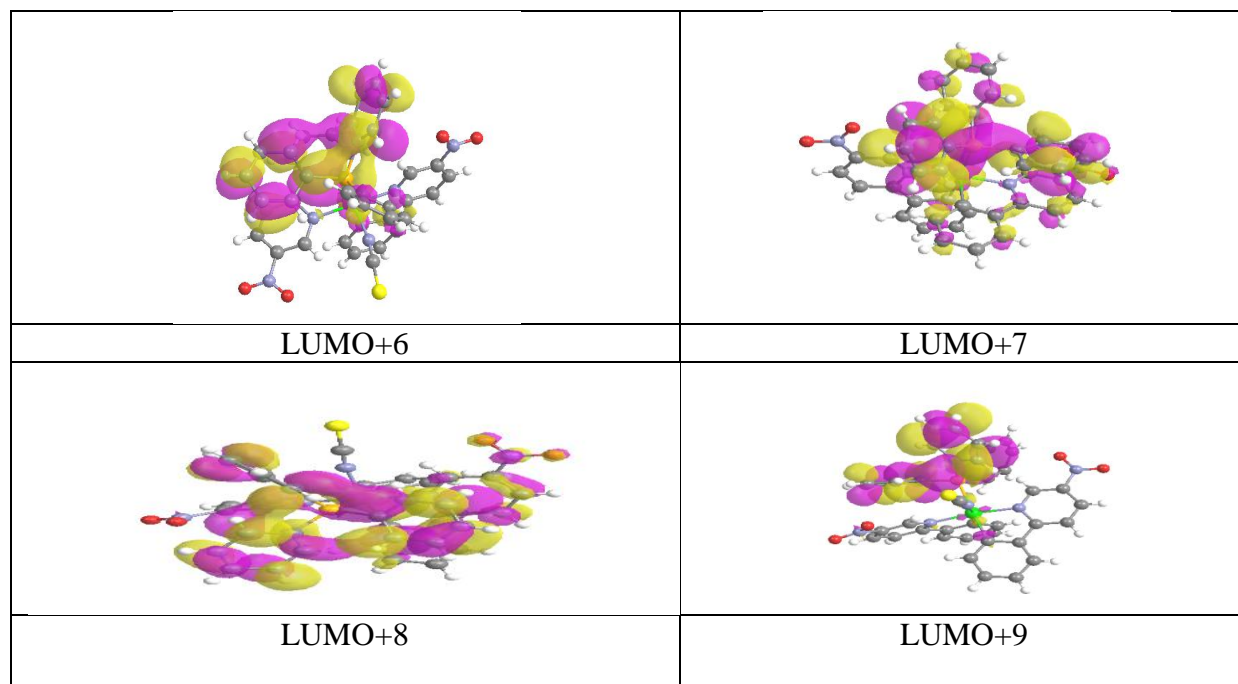


NCS	Caractère de Orbitale	Energie(ev)
B3LYP		
LUMO+9	$\pi^*(\text{tris phy})$	-0,705
LUMO+8	$\pi^*(\text{tris phy})$	-0,904
LUMO+7	$\pi^*(\text{tris phy})$	-0,978
LUMO+6	$\pi^*(\text{tris phy})$	-1,028
LUMO+5	$\pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	-1,282
LUMO+4	$\pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	-1,370
LUMO+3	$\pi^*_{\text{py+}} \pi^*_{\text{nitro}}$	-2,101
LUMO+2	$\pi^*_{\text{py+}} \pi^*_{\text{nitro}}$	-2,109
LUMO+1	$\pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	-2,908
LUMO	$\pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	-3,107
HOMO	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCS}}$	-5.041
HOMO-1	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCS}}$	-5.111
HOMO-2	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{phy+}} + \pi_{\text{NCS}}$	-6.216
HOMO-3	$d_{\text{Ir}} + \pi(\text{phy-py})$	-6.655
HOMO-4	$d_{\text{Ir}} + \pi(\text{phy-py})$	-6.835
HOMO-5	$d_{\text{Ir}} + \pi(\text{phy-py}) + \pi_{\text{NCS}}$	-6.898
HOMO-6	$\pi(\text{trisphy})$	-7.026
HOMO-7	$d_{\text{Ir}} + (\pi_{\text{tris phy}})$	-7.061
HOMO-8	$d_{\text{Ir}} + \pi(\text{phy-py}) + \pi_{\text{NCS}}$	-7.171
HOMO-9	$d_{\text{Ir}} + \pi(\text{phy-py})$	-7.251

On remarque sur le tableau III.7 que les deux orbitales HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur le métal et sur le ligand NCS. L'orbitale HOMO-2 est délocalisée sur le métal et sur le phényle et ligands NCS. Les trois orbitales HOMO-3, HOMO-4 et HOMO-5 sont délocalisées sur l'atome central et sur les ligands phényle-pyridine. Les deux dernières orbitales HOMO-6 et HOMO-7 sont délocalisées sur le métal et sur les trois phényles liées au phosphore. Concernant les orbitales LUMOs elles sont globalement délocalisées sur les ligands phényles-pyridine et sur l'orbitale  $\pi^*_{\text{nitro}}$  et les deux dernières orbitales LUMO+6 et LUMO+7 sont délocalisées sur le métal et sur les trois phényles liées au phosphore.



	
HOMO-8	HOMO-9
	
LUMO	LUMO+1
	
LUMO+2	LUMO+3
	
LUMO+4	LUMO+5

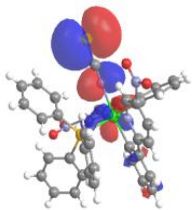
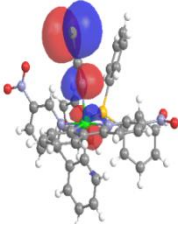
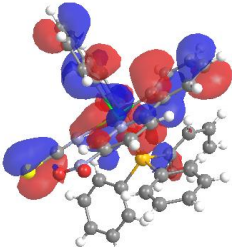
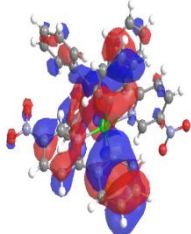
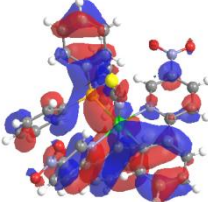
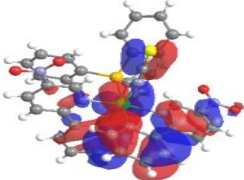
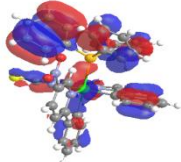
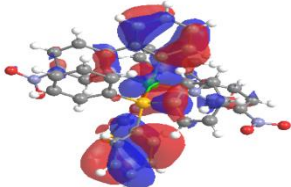
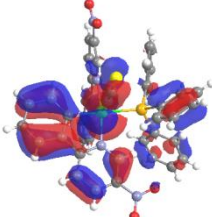
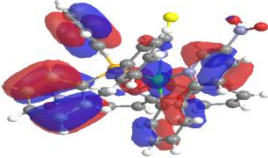


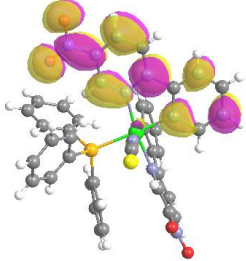
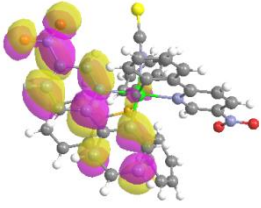
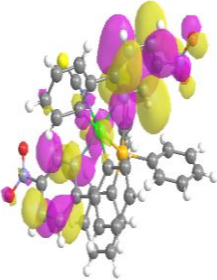
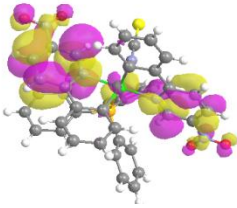
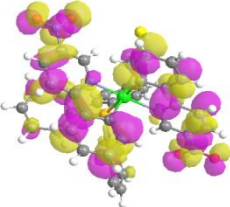
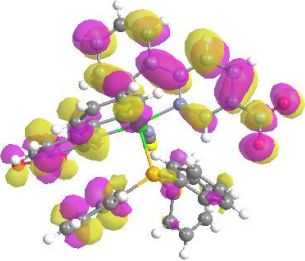
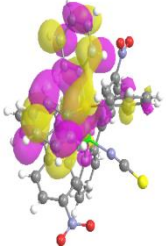
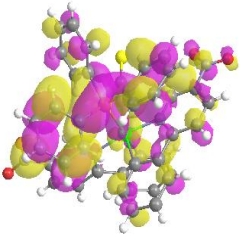
**Figuer III .11 et 12 :**les isosurface des orbitales HOMOs LUMO<sub>5</sub>du complexe (Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS)obtenue avec la methode B3LYP.

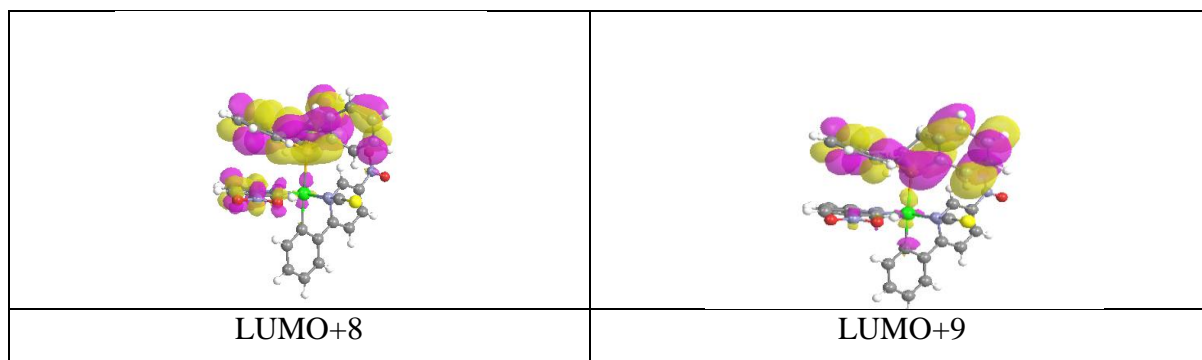
**Tableau III.8:** Les énergies et les symétries des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe (Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS) PBE0

NCS	Caractère de Orbitale	Energie (ev)
Pbe0		
LUMO+9	$\pi^*(\text{tris phy})$	-0,566
LUMO+8	$\pi^*(\text{tris phy})$	-0,751
LUMO+7	$\pi^*(\text{tris phy})$	-0,845
LUMO+6	$\pi^*(\text{tris phy})$	1,892
LUMO+5	$\pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	-1,099
LUMO+4	$\pi^*(\text{phy-py})+\pi^*_{\text{nitro}}$	-1,180
LUMO+3	$\pi^*_{\text{py+}} \pi^*_{\text{nitro}}$	-1 .939
LUMO+2	$\pi^*_{\text{phy+}} \pi^*_{\text{nitro}}$	-1,949
LUMO+1	$\pi^*_{\text{phy+}} \pi^*_{\text{nitro}}$	-2,770
LUMO	$\pi^*_{\text{phy+}} \pi^*_{\text{nitro}}$	-2 ,964
HOMO	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCS}}$	-5.274
HOMO-1	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{NCS}}$	-5.351
HOMO-2	$d_{\text{Ir}} + \pi_{\text{phy+}} \pi_{\text{NCS}}$	-6.448
HOMO-3	$d_{\text{Ir}} + \pi_{(\text{phy-py})}$	-6.885
HOMO-4	$d_{\text{Ir}} + \pi_{(\text{phy-py})}$	-7. 078
HOMO-5	$d_{\text{Ir}} + \pi_{(\text{phy-py})} + \pi_{\text{NCS}}$	-7.155
HOMO-6	$\pi_{(\text{tris phy})}$	-7.285
HOMO-7	$d_{\text{Ir}} + \pi_{(\text{phy})}$	-7.324
HOMO-8	$d_{\text{Ir}} + \pi_{(\text{phy-py})} + \pi_{\text{NCS}}$	-7.439
HOMO-9	$d_{\text{Ir}} + \pi_{(\text{tris phy})}$	-7 .515

On remarque sur le tableau III.8 que les deux orbitales HOMO et HOMO-1 sont délocalisées sur le métal et sur le ligand NCS. L'orbitale HOMO-2 est délocalisée sur le métal et sur le phényle et sur le ligand NCS. Les trois orbitales HOMO-3, HOMO-4 et HOMO-5 sont délocalisées sur l'atome central et sur les ligands phényle-pyridine. Les quatre dernières orbitales HOMO-6, HOMO-7, HOMO-8 et HOMO-9 sont délocalisées sur le métal et sur les trois phényles liées au phosphore et sur le ligand NCS. Concernant les orbitales LUMOs elles sont globalement délocalisées sur les ligands phényles-pyridine et sur l'orbitale  $\pi^*_{\text{nitro}}$  et les deux dernières orbitales LUMO+6 et LUMO+7 sont délocalisées sur le métal et sur les trois phényles liées au phosphore .

	
<p>HOMO</p>	<p>HOMO-1</p>
	
<p>HOMO-2</p>	<p>HOMO-3</p>
	
<p>HOMO-4</p>	<p>HOMO-6</p>
	
<p>HOMO-6</p>	<p>HOMO-7</p>
	
<p>HOMO-8</p>	<p>HOMO-9</p>

	
LUMO	LUMO+1
	
LUMO+2	LUMO+3
	
LUMO+4	LUMO+5
	
LUMO+6	LUMO+7

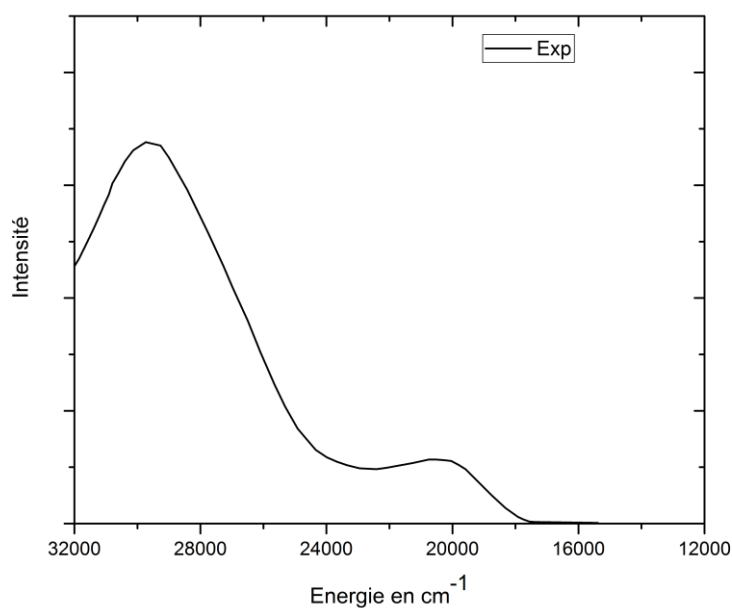


**Figure 13 et 14 :** les iso surface des orbitales du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$  obtenue avec la méthode PBE0.

### III.2.3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$ :

#### III.2.3.a) Le spectre expérimental :

Le spectre UV-vis expérimental du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$  débute à  $17000\text{cm}^{-1}$ . Il comporte deux bandes. La première bande est faible elle est observée vers  $20000\text{cm}^{-1}$ . La deuxième est intense elle est observée vers  $30000\text{cm}^{-1}$  (figure III. 15)



**Figure III.15 :** Le spectre UV-vis expérimental du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$



**III.2.3.b) Etude TD-DFT/B3LYP :**

Afin d'étudier le spectre d'absorption électronique du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS), les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT/B3LYP. Le tableau III.9 détaille les états excités singulets les plus bas du complexe Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS) calculés avec la fonctionnelle hybride B3LYP.

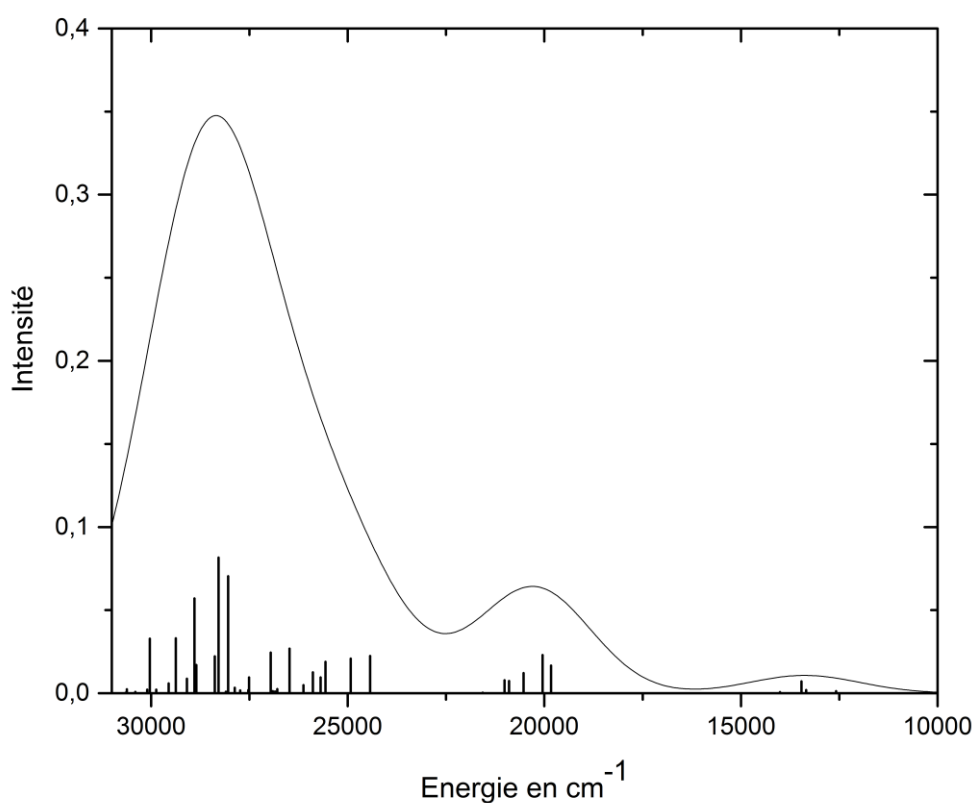
**Tableau III.9 :** Les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etats	Exécution	Caractère	Energie	E cm <sup>-1</sup>	<i>f</i>
S <sub>1</sub> 195-> 196	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	1.559	12579	0.0013
S <sub>2</sub> 194->196	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	1.654	13343	0.0019
S <sub>3</sub> 195->197	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	1.669	13464	0.0071
S <sub>4</sub> 194->197	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	1.736	14006	0.0007
S <sub>5</sub> 193->196 195->198	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>phy</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy<sup>-</sup>py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b> <b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*<sub>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	2.458	19829	0.0166
S <sub>6</sub> 195->198	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*<sub>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	2.485	20047	0.0230
S <sub>7</sub> 193->197	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>phy</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy<sup>-</sup>py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	2.545	20528	0.0121
S <sub>8</sub> 194->198 195->199	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*<sub>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b> <b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*<sub>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	2.590	20897	0.0074
S <sub>9</sub> 195->199 193->197	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*<sub>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b> <b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>phy</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*(phy<sup>-</sup>py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	2.605	21011	0.0078
S <sub>10</sub> 194 >199	<b>d<sub>Ir</sub>+π<sub>NCS</sub>→π*<sub>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	2.673	21566	0.0003
S <sub>11</sub> 192->196	<b>d<sub>Ir</sub>+π(phy-py)→π*<sub>phy<sup>-</sup>py</sub>+π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	3.029	24431	0.0224
S <sub>12</sub> 192->197	<b>d<sub>Ir</sub>+π(phy-py)→π*(phy<sup>-</sup>py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	3.090	24923	0.0208
S <sub>13</sub> 191->196	<b>d<sub>Ir</sub>+π(phy-py)→π*(phy<sup>-</sup>py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	3.169	25565	0.0189
S <sub>14</sub> 190->196 191->197 188->196	<b>d<sub>Ir</sub>+π(phy-py)+π<sub>NCS</sub>→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b> <b>d<sub>Ir</sub>+π(phy-py)→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b> <b>d<sub>Ir</sub>+π(tris phy)→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT MLCT /LLCT MLCT /LLCT	3.185	25692	0.0095
S <sub>15</sub> 191->197	<b>d<sub>Ir</sub>+π(phy-py)→π*(phy-py)<sub>+</sub>π*<sub>nitro</sub></b>	MLCT /LLCT	3.209	25885	0.0126

	190->197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{phy-py})+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+$ $\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>16</sub>	195->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.239	26125	0.0049
S <sub>17</sub>	190->197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{phy-py})_+ \pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+$ $\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.283	26480	0.0268
	195->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>18</sub>	193->198	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}}+ \pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.321	26793	0.0025
S <sub>19</sub>	189->196	$\pi(\text{tris phy}) \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT /LLCT	3.328	26848	0.0010
	193->198	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>20</sub>	194->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.336	26907	0.0012
S <sub>21</sub>	195->201	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.342	26961	0.0245
	190-> 197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{phy-py})_+ \pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+$ $\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	195-> 200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>22</sub>	189->197	$\pi(\text{tris phy}) \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT /LLCT	3.410	27510	0.0095
	194->201	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>23</sub>	194->201	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.413	27528	0.0019
S <sub>24</sub>	193->199	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{phy}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*_{\text{py}}+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.438	27733	0.0017
S <sub>25</sub>	187->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi(\text{phy-py})_+ \pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+$ $\pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.455	27874	0.0033
	189->196	$\pi(\text{trisphy}) \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT /LLCT			
S <sub>26</sub>	188->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{trisphy}) \rightarrow \pi^*(\text{py-phy})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.476	28040	0.0704
S <sub>27</sub>	95->202	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{trisphy})$	MLCT /LLCT	3.483	28096	0.0009
S <sub>28</sub>	186->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{phy-py}) \rightarrow \pi^*(\text{phy-py})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	187->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{phy-py})_+ \pi \text{NCS} \rightarrow \pi^*(\text{py-}$ $\text{phy})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	188->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{trisphy}) \rightarrow \pi^*(\text{py-phy})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.506	28284	0.0816
	188->197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi(\text{trisphy}) \rightarrow \pi^*(\text{py-phy})_+ \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			

Les trois premiers états excités singulets ont été calculés à 12579 cm<sup>-1</sup>, 13343 cm<sup>-1</sup> et 13464 cm<sup>-1</sup> de forces d'oscillateur 0.0013, 0.0019 et 0.0071 respectivement. Ils possèdent tous des caractères mixtes MLCT/LLCT. Ces trois états contribuent à la formation de la bande faible qui apparaît vers 13000 cm<sup>-1</sup> (figure III .16). L'état excité S<sub>6</sub> calculé à 20047 cm<sup>-1</sup>

( $f=0.0230$ ) est responsable de l'apparition de la bande qui apparaît vers  $20047\text{ cm}^{-1}$ . Cet état possède un caractère mixte MLCT/LLCT. L'intervalle énergétique compris entre  $24000\text{ cm}^{-1}$  et  $31000\text{ cm}^{-1}$  est caractérisé par l'existence de plusieurs états excités avec des intensités variantes. Ils possèdent tous des caractères mixtes MLCT/LLCT. Les états  $S_{13}$ ,  $S_{15}$ ,  $S_{17}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{26}$  et  $S_{28}$  possèdent des forces d'oscillateur significatives comprises entre 0.0126 et 0.0816. L'ensemble de ces états est le majeur contributeur à la formation de la bande intense du spectre vers  $27800\text{ cm}^{-1}$



**Figure III.16 :** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$  obtenu au niveau TD-DFT/B3LYP.

**III.1.3.c) Etude TD-DFT/PBE0 :**

Les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT/PBE0. Le tableau III.10 détaille les états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS) calculés avec la fonctionnelles hybride PBE0.

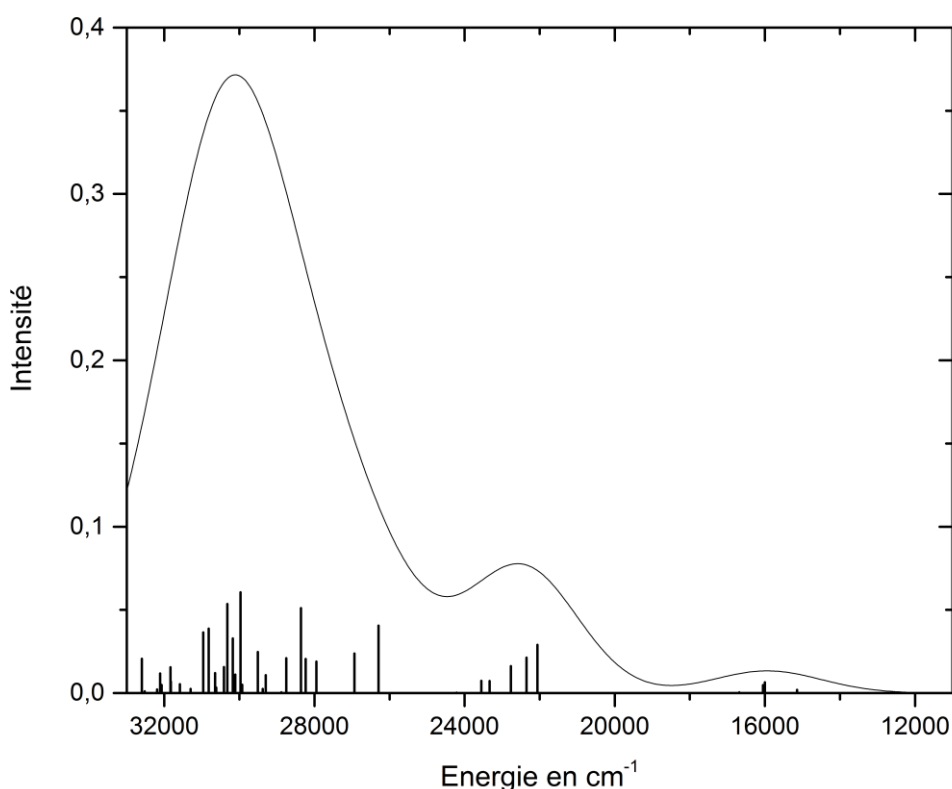
**Tableau III.10 :** Les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)(NCS) et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

Etats	Exécution	Caractère	Energie	Ecm <sup>-1</sup>	<i>f</i>
S <sub>1</sub> 195->196	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	1.8773	15141	0.0019
S <sub>2</sub> 194->196	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	1.9836	15999	0.0065
S <sub>3</sub> 195->197 194->196	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$ $d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	1.9903	16053	0.0048
S <sub>4</sub> 194->197	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	2.0684	16683	0.0005
S <sub>5</sub> 193->196	$d_{Ir} + \pi_{phy} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	2.7351	22060	0.0290
S <sub>6</sub> 195->198 193->196	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$ $d_{Ir} + \pi_{phy} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	2.7714	22353	0.0213
S <sub>7</sub> 193->197	$d_{Ir} + \pi_{phy} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	2.8225	22765	0.0162
S <sub>8</sub> 194->198	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	2.8933	23336	0.0072
S <sub>9</sub> 195->199 193->197	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{py} + \pi^*_{nitro}$ $d_{Ir} + \pi_{phy} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	2.9202	23553	0.0074
S <sub>10</sub> 194 >199	$d_{Ir} + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{py} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3.0019	24212	0.0002
S <sub>11</sub> 192->196	$d_{Ir} + \pi(phy-py) \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3.2601	26294	0.0405
S <sub>12</sub> 192->197	$d_{Ir} + \pi(phy-py) \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT	3.3396	26936	0.0238
S <sub>13</sub> 191->196 186->196	$d_{Ir} + \pi(phy-py) \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$ $d_{Ir} + \pi(tris\ phy) \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	3.4655	27951	0.0189
S <sub>14</sub> 190->196 187->196	$d_{Ir} + \pi(phy-py) + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$ $d_{Ir} + \pi(phy-py) + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	3.5005	28233	0.0205
S <sub>15</sub> 191->197 190->196	$d_{Ir} + \pi(phy-py) \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$ $d_{Ir} + \pi(phy-py) + \pi_{NCS} \rightarrow \pi^*_{phy} + \pi^*_{nitro}$	MLCT /LLCT MLCT /LLCT	3.5161	28359	0.0510

		$\pi^*_{\text{nitro}}$				
S <sub>16</sub>	190->197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})} + \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.5646	28750	0.0209
	187->197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{phy-py})} + \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>17</sub>	193->198	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}}+\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.5807	28880	0.0005
S <sub>18</sub>	195->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.6327	29300	0.0108
	189->196	$\pi_{(\text{tris phy})} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT /LLCT			
S <sub>19</sub>	189->196	$\pi^*_{(\text{tris phy})} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT /LLCT	3.6427	29380	0.0025
	186->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{tris phy})} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>20</sub>	195->201	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.6585	29508	0.0247
	195->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	195->202	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{trisphy})}$	MLCT /LLCT			
S <sub>21</sub>	189->197	$\pi_{(\text{tris phy})} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	LLCT /LLCT	3.7104	29926	0.0050
	186-> 197	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{tris phy})} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>22</sub>	194->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.7160	29972	0.0606
S <sub>23</sub>	193->199	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}} + \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.7335	30113	0.0111
S <sub>24</sub>	194->201	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	194->200	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
	187->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{(\text{phy-py})} + \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.7413	30176	0.0328
	193->199	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{phy}} + \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{\text{py}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT			
S <sub>25</sub>	194->201	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{phy-py})} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.7593	30321	0.0535
S <sub>26</sub>	195->202	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+ \pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi^*_{(\text{tris phy})}$	MLCT /LLCT	3.7704	30410	0.0156
S <sub>27</sub>	186->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{(\text{trisphy})} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.7962	30618	0.0033
S <sub>28</sub>	188->196	$\mathbf{d}_{\text{Ir}}+\pi_{\text{phy}} \rightarrow \pi^*_{\text{phy}} + \pi^*_{\text{nitro}}$	MLCT /LLCT	3.8000	30649	0.0120

Les quatre premiers états excités singulets ont été calculés entre 15141 et 16683 cm<sup>-1</sup> de forces d'oscillateur comprises entre 0.0005 et 0.0065. Ils possèdent tous des caractères mixtes MLCT/LLCT. L'ensemble de ces états contribuent à l'apparition de la bande faible vers 16000 cm<sup>-1</sup>. Les états excités S<sub>5</sub> et S<sub>6</sub> calculé à 22060 cm<sup>-1</sup> (f=0.0290) et 22353 (f=0.0213) sont responsables de l'apparition de la bande à 22000 cm<sup>-1</sup>. Le domaine énergétique compris entre 26000 cm<sup>-1</sup> et 34000cm<sup>-1</sup> est caractérisé par l'existence de nombreux états excités avec des

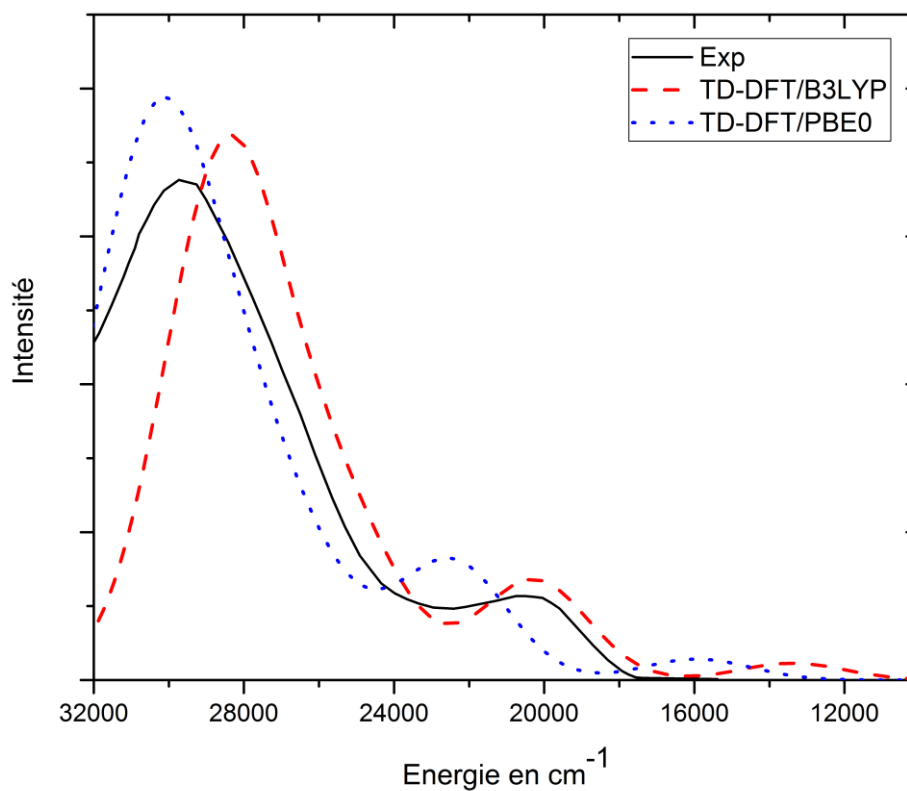
forces d'oscillateur significatives. L'état excité  $S_{22}$  calculé à  $29972\text{ cm}^{-1}$  est l'état qui possède la plus grande force d'oscillateur de tout le spectre ( $f=0.0606$ ). L'ensemble des états excités calculé entre  $28359\text{ cm}^{-1}$  et  $30649\text{ cm}^{-1}$  contribue à la formation de la bande intense du spectre qui apparaît vers  $30000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III. 17 :** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$  obtenu au niveau TD-DFT/PBE0

#### **III.2.4) Étude comparative entre les résultats théoriques (B3LYP et PBE0) et les résultats expérimentaux :**

On remarque sur la figure III.17 que les deux spectres calculés avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 débutent à  $10000\text{ cm}^{-1}$  et  $13000\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Tandis que le spectre expérimental débute à  $17000\text{ cm}^{-1}$ . Donc on peut dire que la fonctionnelle PBE0 reproduit mieux le spectre expérimental dans cette partie du bas du spectre. On remarque aussi que les deux spectres (B3LYP et PBE0) possèdent trois bandes alors que le spectre expérimental possède deux bandes.



**Figure III.18:** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCS})$  obtenu au niveau TD-DFT/ PBE0 et B3LYP et EXP

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université « Dr. Tahar Moulay » de Saïda**

Faculté des Sciences

Département de chimie



**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de**  
**Master**

**Spécialité : chimie**

**Option : chimie informatique**

Effectué par :

*M<sup>elle</sup>. Sebiat Hasnia*

--- ○○○○ ○ ---

**Thème**

***Etude théorique des états excités d'une série de complexes d'iridium  
contenant un ligand 2-phenyl-5-nitropyridyl.***

--- ○○○○ ○ ---

**Soutenu le : 30 /06/ 2015**

**Devant la commission du jury, composée par :**

<b>M<sup>me</sup>. MOSTFAI Asma</b>	<b>MCA</b>	<b>U de Saïda</b>	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>r</sup>. RAHMOUNI Ali</b>	<b>PR</b>	<b>U de Saïda</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>r</sup>. HADDAD Boumedién</b>	<b>MCA</b>	<b>U de Saïda</b>	<b>Examineur</b>
<b>M<sup>r</sup>. BRAHIM Houari</b>	<b>MCB</b>	<b>U de Saïda</b>	<b>Encadreur</b>

**Année académique 2014/ 2015**



# Plan de mémoire

## **Plan de mémoire :**

Dans le premier chapitre on présente des définitions générales sur la spectroscopie électronique et sur les complexes des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre on donne les principes des méthodes de chimie quantique utilisées. Dans le chapitre trois on analyse les résultats obtenus avec les deux complexes. Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

# Référence bibliographique

## Référence bibliographique :

- [1] : Freys, Tonathan. Transfert de charge et d'énergie dans différents systèmes moléculaires .Thèse doctorat : univ Genève, N° .Sc.4272, 2010 .
- [2] : Sebastien VILLAUME. Electronic spectroscopy and photo chemistry of Small Transition métal complexes. Thèse de doctorat : Univ Louis Pasteur ,volume 8,N°9, 2005 .
- [3] : R.Zhao et al. Norganica Chimica , Acta. 09, 372–378(2014).
- [4] : Martin Verot , Les complexes : Description orbitalaire, Structure, Reactivite, Spectroscopie. url : perso.ens-lyon.fr/ martin.verot/fichiers/complexes\_master.pdf
- [5]: Yves JEAN. Les orbitales moléculaire dans les complexes .12,26, (2003) .
- [6] : Y. Jean et F. Volatron dans " Structure électronique des molécules ", tome 1, chapitre 2. Dunod Paris (2003).
- [7] : LC 205 – Chimie Inorganique – Ch. III
- [8] : <http://www.lachimie.fr/analytique/uv/spectrometrie-UV.php>
- [10] :MEMOIRE DEMAGISTER, Chimie physique et analytique, BELHADJ HAMZA Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Soutenu le 13 janvier 2011. UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
- [11] : Université Mohammed V-Agdal / FSR/ Master de sciences analytiques/ M9/ cours de Spectroscopie Ultraviolette/ F. GUEDIRA .
- [12] : E.Brémond. Thèse de doctorat, Univ Pierre et Marie Curie Paris VI,2012.
- [13] : S. Belaidi, Thèse de doctorat, Université de Batna,( 2002).
- [14] : T. Clark, ‘Handbook of Computational Chemistry’, Edition, Wiley, London, 1985.
- [15] : P. Kollman , Acc. Chem. Res., 462, 29, 1996.
- [16] :N. Vulliermet , Thèse de doctorat, Université de Genève (Suisse), 2000.
- [17] : D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 1928.
- [18] : J. C. Slater, Phys. Rev . 34, 1293 1929.
- [19] : C. C. J. Roothan , Rev . Mod . Phys. 31, 179 1960.
- [20] : Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 452,1927. (b) Fermi, E. Rend. Accad . 6, 602,(1927). (c) Fermi, E. Z. Phys. 48, 73,(1928). (d) Fermi, E. Rend. Accad. 7, 342, (1928).
- [21] :Hohenberg , P ; Kohn, W. Phys. Rev. A , 136,864,1964.
- [22] :Kohn, W. ; Sham, L. Phys. Rev. A , 140, 1133, 1965.
- [23]: W. Kohn and L. J. Sham , Phys. Rev. A. 140, 1133 1965.

## Référence bibliographique

[24] : Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. and Lo. H., J. Am. Chem. Soc., 97, 1975, 1285.

## **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 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. Je lui remercie aussi d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur **HADDAD Boumedien** pour ses encouragements et d'avoir accepté de participer au jury.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame **Mostfai Asma** pour ses encouragements et d'avoir accepté de présider le 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.*

## **Résumé :**

Les travaux théoriques réalisés dans le cadre du mémoire nous ont permis d'étudier en détail, sur la base de méthodes DFT, TD-DFT les propriétés structurales, électroniques et spectroscopiques de deux complexes cyclométalants  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}]$  et  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{NCS}]$ . Les énergies des transitions verticales des états excités singulets les plus bas des deux complexes et les forces d'oscillateur correspondantes, ont été calculées au niveau TD-DFT/B3LYP/PBE0. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux.

# SOMMAIRE

---

## Chapitre 1

I.I.1 Les complexes des métaux de transition :.....	1
I.I.2 Applications en chimie organométallique :.....	2
I.I.3 Décompte du nombre d'électrons :.....	2
I. II. Rappels sur les interactions orbitales :.....	4
I.III . Orbitales du métal :.....	4
I.III.1 Description des orbitales de valence :.....	5
I.IV. Orbitales des ligands :.....	8
I.IV.1 Une seule orbitale par ligand : interaction $\sigma$ .....	8
I.IV.2 Plusieurs orbitales : interactions $\sigma$ et $\pi$ .....	10
a) Ligands de type $AH_2$ :.....	10
b) Ligands de type $AH$ :.....	12
c) Ligands monoatomiques $A$ :.....	12
d) Ligands avec un système $\pi$ : exemple de $CO$ .....	13
e) Cas des complexes $\pi$ :.....	14
I.IV.3.Première approche orbitale des complexes $ML_1$ :.....	15
I.IV.3.1 Diagramme d'interaction simplifié :.....	15
I.VI. Théorie orbitale (champ fort+ champ faible) :.....	16
I.VI.1 Théorie du champ cristallin :.....	16
I.VI.1.a Levée de dégénérescence des orbitales $d$ :.....	16
I.VI.1.a.1. Complexes octaédriques $[ML_6]$ :.....	17
I.VI.1.a.2. Complexes tétraédriques $[ML_4]$ :.....	18
I.VI.1.a.3. Abaissement de symétrie :.....	18
I.II. Spectroscopie électronique :.....	18
I.II. 1 Introduction :.....	18
I.II.2 Spectroscopie d'absorption dans l'uv visible :.....	19
I.II.2.1 Domine spectral :.....	19
I.II.2.2 principe :.....	19
I.II.2.3 loi d'absorption de la lumière-loi de Beer- lambert :.....	20
I.II.2.3.a .Validité de la loi de Beer-Lambert :.....	21
I.II.2.6 Types de transitions électroniques :.....	22
I.II.2.6.a Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :.....	22
I.II.2.6.b Transition $n \rightarrow \pi^*$ :.....	22

## SOMMAIRE

---

I.II.2.6.c Transition $n \rightarrow \sigma^*$ : .....	23
I.II.2.6.d Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ : .....	23
I.II.2.6.e Transition $d \rightarrow d$ : .....	23
I.II.3 Transitions électroniques, états excités : .....	24
I.II.4 Transitions et règles de sélection : .....	24
I.II.4. 1 Types de transition et chromophores : .....	25
I.II.4. 2 Transitions de transfert de charge : .....	25
I.II.5 Intensité des bandes d'absorption : .....	26
I.II.5.1 Force d'oscillateur : .....	26
I.II.5.2 Bande d'absorption : .....	27

### Chapitre 2

II.1 Description de la méthode : .....	28
II.1.1 Introduction : .....	28
II.1.2 Base de la chimie quantique : .....	28
II.1.2.1 Equation de Schrödinger : .....	28
II.1.2.2 Hamiltonien moléculaire : .....	29
II.2.1 Méthode quantique Ab initio .....	32
II.2.1.1 Méthode Hartree-Fock : .....	32
II.2.1.2 Méthode post-Hartree-Fock : .....	33
II.2.2 Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT) : .....	34
II.2.2.1 Fondements de la théorie : .....	34
II.2.2.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn : .....	36
II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) : .....	39
II.2.4 L'approche du pseudo potentiel : .....	41
II.3 Les fonctions de Bases : .....	42

### Chapitre 3

III.1) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{ppy})_2(\text{pph}_3)(\text{NCO})$ : .....	45
III.1.1) Etude structurale : .....	45
III.1.2) Etude orbitale : .....	47

## SOMMAIRE

---

III-1-3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> ppy) 2(pph 3) (NCO) :.....	53
III-1.3.a) Le spectre expérimental :.....	53
III.1.3.b) Etude TD-DFT/B3LYP :.....	54
III.1.3.c) Etude TD-DFT/PBE0 :.....	56
III.1.4) Etude comparative entre les résultats théoriques (B3LYP et PBE0) et les résultats expérimentaux :.....	59
II-2) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> - ppy)2(pph 3)(NCS) :.....	60
III.2.1) Etude structurale :.....	60
III.2.2) Etude orbitale :.....	62
III.2.3) Etude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe Ir(5-NO <sub>2</sub> - ppy)2(pph 3)(NCS) :.....	70
III.2.3.a) Le spectre expérimental :.....	70
III.2.3.b) Etude TD-DFT/B3LYP :.....	71
III.1.3.c) Etude TD-DFT/PBE0 :.....	74
III.2.4) Etude comparative entre les résultats théoriques (B3LYP et PBE0) et les résultats expérimentaux :.....	76