

## Sommaire

Introduction .....	4
Plan de mémoire : .....	5
chapite I: spectroscopie électronique et complexes des métaux de transition.....	6
I - Introduction .....	6
II - spectroscopie d'absorption dans UV-visible .....	6
II.1 - Rappels .....	6
II.1.1 - Transitions et règles de sélection : .....	6
II.1.2 - Types de transition et chromophores : .....	7
II.2 - Transitions d-d : .....	7
II.3 - Transitions de transfert de charge : .....	8
III- Des excitation des molécules – fluorescence et phosphorescence: .....	9
III.1 - Processus non radiatif : .....	9
III.2 - Processus radiatif : .....	9
III.2.1 – Fluorescence : .....	10
III.2. 2 – Phosphorescence : .....	12
IV.1 Rappel sur la chimie de coordination : .....	14
Introduction .....	14
IV.1.2 Formation d'un complexe à partir d'un métal M et des ligands <i>Li</i> .....	14
(Modèle covalent) : .....	14
IV.1.2.1 - Classification des ligands (L, X) : .....	14
A - Ligands L : .....	15
B - Ligands X : .....	16
C - Ligands <b>LIXX</b> : .....	16
IV.1.2.2 - Décompte des électrons: .....	17
A - Nombre total d'électrons, règle des dix-huit électrons : .....	17
B - Nombre d'oxydation : .....	18
C - Configuration <i>d<sup>n</sup></i> d'un métal : .....	19
IV.1.3 Un modèle alternatif : le modèle ionique .....	20
- Des bases de Lewis comme ligands : .....	20
IV.1.4 Orbitales du métal : .....	20
- Description des orbitales de valence : .....	21
IV.1.5 Orbitales des ligands : .....	23
IV.1.5.1 Une seule orbitale par ligand : interaction $\sigma$ .....	24
IV.1.5.2 Plusieurs orbitales : .....	26
Interactions $\sigma$ et $\pi$ : .....	26
a) Ligands de type <b>AH2</b> .....	26
Ligands de type AH : .....	27
C/Ligands monoatomiques A : .....	28

## Sommaire

---

Ligands avec un système $\pi$ : exemple de CO.....	29
Cas des complexes $\pi$ : .....	30
IV.1.6 Première approche orbitale des complexes $ML_1$ :.....	30
IV.1.6.1 Diagramme d'interaction simplifié : .....	31
IV.1.6.2 Complexes à champ fort et complexes à champ faible : .....	32
IV.1.6.3 Configuration électronique et règle des dix-huit électrons : .....	32
Cas exceptionnel :.....	33
IV.1.7 Principaux champs de ligands : interactions $\sigma$ .....	33
IV.1.7.1 Complexe $ML_6$ octaédrique : .....	34
a) Première analyse des interactions orbitales métal-ligands : .....	34
b) Diagramme d'interaction : .....	40
c) Orbitales moléculaires, définition du bloc $d$ : .....	41
IV.1.7.2 Complexe $ML_4$ plan carré : .....	42
a) Détermination du bloc $d$ : .....	43
IV.1.8 Structure électronique : des complexes $d^8$ à seize électrons : .....	44
Chapitre II : Méthodologie .....	47
II-1 Introduction : .....	47
II-2 Les méthodes de chimie quantique : .....	47
II-2-1 L'équation de Schrödinger : .....	48
II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer : .....	49
II-2-3 L'approximation orbitale : .....	51
II-2-4 Hartree fock : .....	53
II-2-5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan : .....	54
III-1-Théorie de la fonctionnelle de la densité : .....	57
III-1-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn: .....	58
III-1-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn : .....	59
III-1-3- Equations de Kohn-Sham et leur résolution : .....	59
IV-1- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) :.....	62
V-1- Les fonction de base : .....	64
V.2. Classification des bases : .....	65
V.2.1. Base minimale/STO-nG .....	65
V.2.2 Base double, triple et quadruple zeta : .....	66
V.2.3. Base du groupe de John Pople : .....	66
V.2.4. Fonctions de polarisation .....	67
V.2.5. Fonctions diffuses: .....	67
Chapitre III : Resultats et discussions .....	68
III- 1) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe $[Ir(5-NO_2-ppy)_2(PPh_3)N_3]$ ....	68
III-1-1) Etude géométrique : .....	68
III-1-2) Etude orbitale : .....	69
III-1-3) Etude théorique du spectre d'absorption du complexe $[Ir(5NO_2ppy)_2(PPh_3)N_3]$ : .....	72

## Sommaire

---

III-1-3.a) Etude TD-DFT /B3LYP: .....	72
III-1-3.b) Etude TD-DFT /PBE0: .....	76
III-1-3.c) Etude comparative entre les résultats obtenus et l'expérience : .....	78
III-2-3) Etude de du spectre d'absorption du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) Cl] : .....	84
III-2-3.a) Etude de spectre expérimental du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) Cl] : .....	84
III-2-3.b) Etude théorique de spectre d'absorption par la fonctionnelle TD-DFT/B3LYP : .....	84
III-2-3.d) Etude comparative entre les résultats obtenus et l'expérience : .....	90
III-3) Etude théoriques des états excités triplets les plus bas : .....	90
Conclusion.....	92

### Introduction :

L'étude des complexes des métaux de transition est très importante pour plusieurs spécialités en chimie, notamment les catalyseurs qui sont souvent des complexes, les molécules hautement réactives comme les organométalliques ou les protéines [1]. La spécialité qui étudie les liaisons entre les ligands et les cations est nommée chimie de coordination. Les complexes de métaux de transition sont caractérisés par un grand nombre d'états électroniques excités, très proches en énergie, dans le domaine visible et proche ultraviolet notamment ceux de la deuxième et de la troisième rangée. Les applications vont de la synthèse à la catalyse et la conversion d'énergie solaire [2]. Les complexes de l'iridium cyclométalant font partie de cette famille de complexes. L'expérimentateur Rui Zhao et ses collaborateurs ont étudié expérimentalement le complexe cyclométalant  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$  avec  $\text{L} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{CNO}$  et  $\text{CNS}$  (figure I-1) [3]. Ils ont étudié les propriétés électrochimiques et photophysiques de ces complexes. Ils ont étudié aussi l'effet de la substitution sur le spectre d'absorption électronique de ces complexes.

L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement le spectre d'absorption électronique des deux complexes  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  et  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$ . Nous avons étudié les caractères des états excités singlets et triplets les plus bas et l'intensité des transitions énergétiques de ces deux complexes. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux.

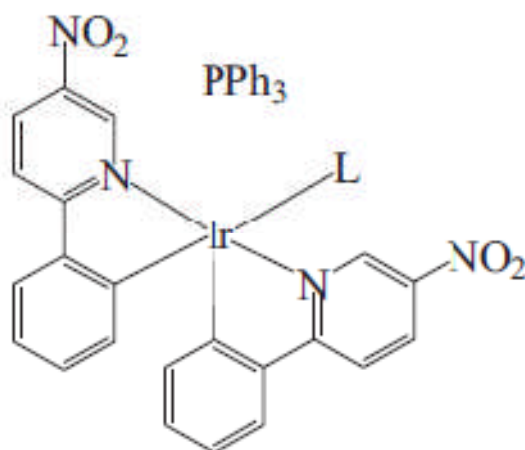


Figure I-1 : La structure du complexe  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$

### **Plan de mémoire :**

Dans le premier chapitre on présente des généralités sur la spectroscopie électronique et les complexes des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre on présente le principe des méthodes théoriques utilisées pour réaliser notre travail. Dans le chapitre trois on présente les résultats obtenus avec discussions.

# CHAPITRE I

## SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

### ET

### COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION

#### I - INTRODUCTION

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

#### II - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

##### II.1 - Rappels

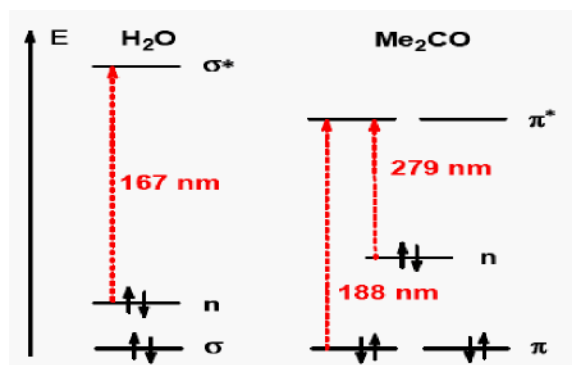
##### II.1.1 - Transitions et règles de sélection :

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (HighestOccupiedMolecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (LowestUnoccupiedMolecular 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  $\Delta L = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$ . En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

## II.1.2 - Types de transition et chromophores :

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



Les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$  présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites.

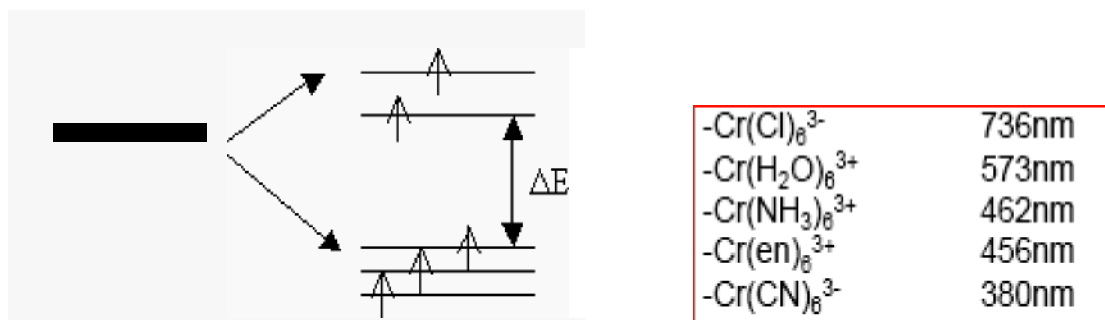
Chromophore	Exemple	Transition	$\lambda_{\max}$ ,	$\epsilon$	Solvant
C=C	Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C=C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
N=O	Nitrométhane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	éthanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000	éthanol
C-X	Bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

## II.2 - Transitions 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. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau  $t_{2g}$  au niveau  $e_g$  pour une géométrie octaédrique). On parle de transition **d-d**.

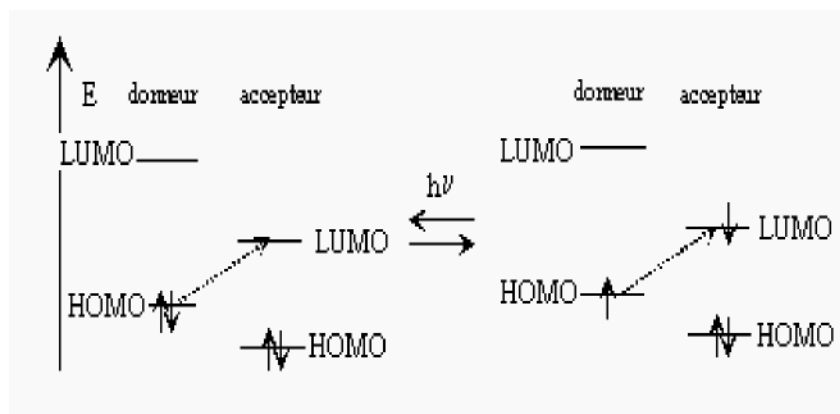
Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand.



L'intensité des bandes correspondantes est généralement faible.

### II.3 - Transitions de transfert de charge :

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



#### Mécanisme de transfert donneur-accepteur

*HOMO* : haute orbitale occupée

*LUMO* : Basse orbitale vide

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  $\lambda_{\text{max}}$  pour une telle transition est en général très grande.



### III-DESEXCITATION DES MOLECULES – FLUORESCENCE ET PHOSPHORESCENCE :

En absorbant un photon, la molécule passe de l'état fondamental à un état excité (phénomène qui dure  $10^{-16}$  s). Une fois à l'état excité, la molécule ne pourra pas conserver son énergie pendant une très longue durée. Après l'étape d'absorption, l'énergie captée peut être restituée soit par un processus non-radiatif, soit par un processus radiatif (émission de photons)

#### III.1 - Processus non radiatif :

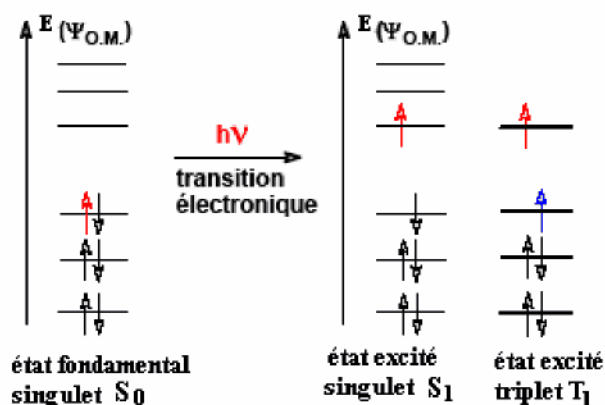
Le phénomène de relaxation non radiative ne fait pas intervenir de photons. Il a lieu par répartition, sur les molécules voisines, de l'énergie sous forme de chaleur (durant les collisions entre les molécules).

#### III.2 - Processus radiatif :

Lorsque la molécule absorbe de l'énergie, elle passe d'un état électronique fondamental  $E_0$  (du niveau vibrationnel le plus bas, qui est le plus stable) à un état excité  $E_1$  ou  $E_2$ .

A l'état fondamental, tous les électrons d'une molécule ont des spins appariés. La molécule est dans un état singulet noté  $S_0$ .

Une transition électronique revient à promouvoir un électron dans une orbitale vacante d'énergie supérieure. On obtient une configuration avec deux électrons non appariés qui peuvent être de spins antiparallèles (état singulet noté  $S_1$  pour le niveau énergétique  $E_1$ ,  $S_2$  pour le niveau énergétique  $E_2$ ...) ou de spins parallèles (état triplet noté  $T_1$  ou  $T_2$  ...). Considérons dans ce qui suit uniquement les états excités  $S_1$  et  $T_1$ .



Dans le cas des processus radiatifs, le retour à l'état électronique fondamental  $S_0$  se fait avec émission d'un photon dans le domaine de l'UV-visible. Ces processus sont appelés la fluorescence et la phosphorescence. Si l'émission de lumière est immédiate après absorption c'est-à-dire après excitation, on a affaire à la fluorescence (retour de la molécule à son état de vibration fondamental) mais si elle est retardée : c'est le phénomène de phosphorescence.

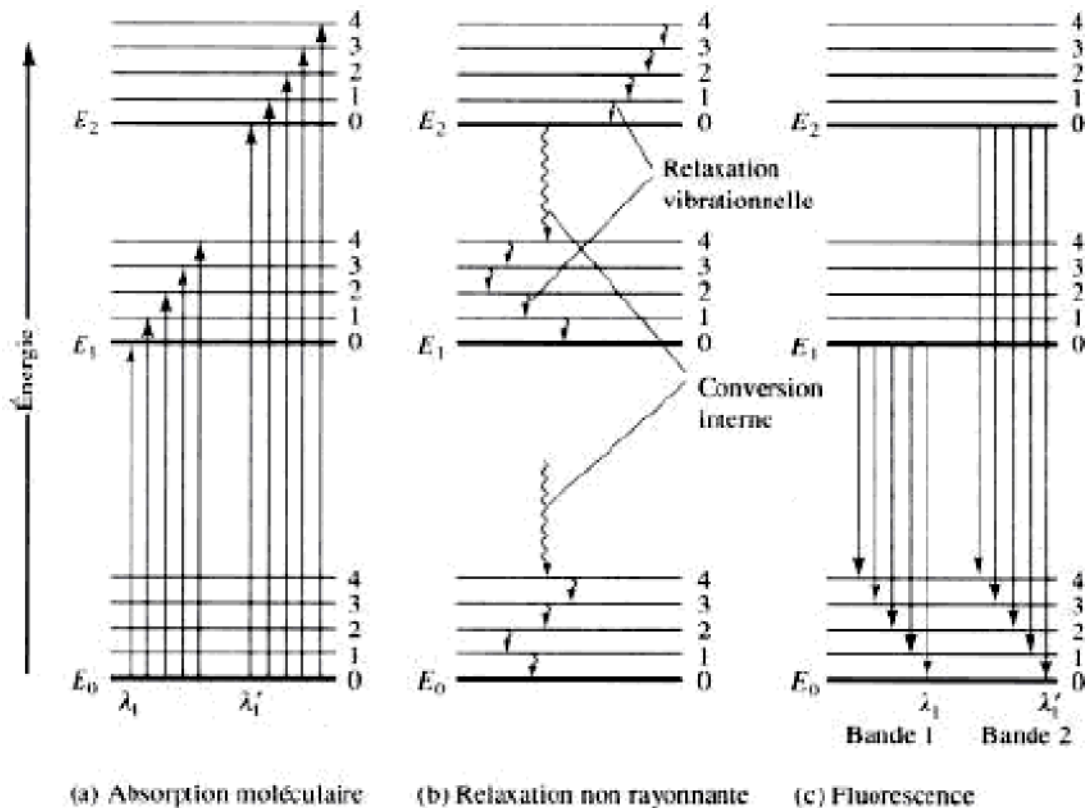
### III.2.1 – Fluorescence :

La fluorescence est l'émission de lumière correspondant au saut d'énergie de l'état excité singulet  $S_1$  à l'état fondamental singulet  $S_0$  ( $S_1 \rightarrow S_0$ ).

La molécule, initialement au repos dans l'état électronique fondamental  $S_0$ , se trouve portée instantanément après absorption d'un photon dans un des états  $v_i$  de l'état  $S_1$ . Très rapidement ( $10^{-12}$  s), par des processus dits de conversion interne, la molécule rejoint sans émettre de photon l'état  $v_0$  du niveau  $S_1$ .

Ce n'est qu'à partir de là qu'intervient l'étape de fluorescence ( $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  s) : la molécule retourne dans l'un des états vibrationnels de l'état  $S_0$  initial en émettant de la lumière.

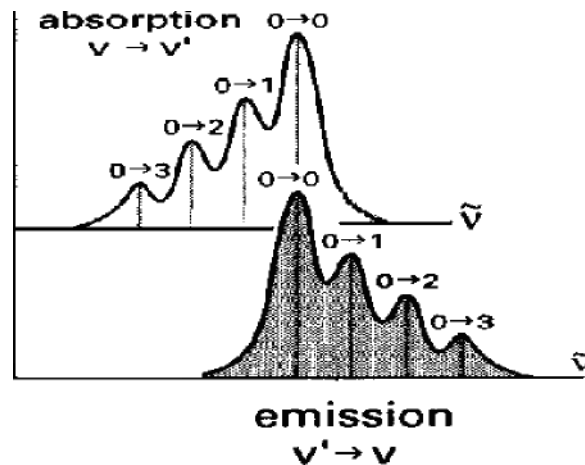
Au cours de la fluorescence qui accompagne le retour à l'état initial, la molécule peut conserver une partie de l'énergie reçue sous forme d'énergie vibrationnelle. Cet excès d'énergie de vibration est dissipé par collisions ou autres processus non radiatifs appelés mécanismes de relaxation vibrationnelle.



Il y a plusieurs niveaux vibrationnels d'arrivée (au niveau de l'état fondamental) pour l'électron = la fluorescence correspond à un spectre de bandes. Le spectre de fluorescence ne coïncide pas avec le spectre d'absorption.

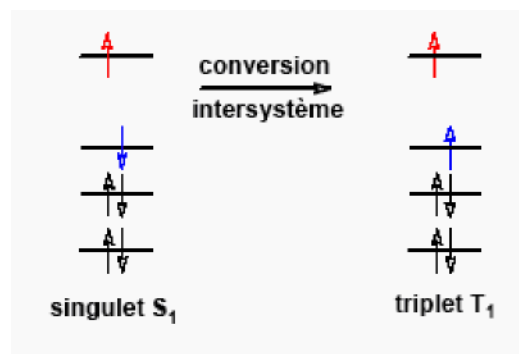
Les bandes correspondantes pour une molécule donnée sont caractérisées par :

- Une symétrie en miroir observée entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence
- Une structure fine notée en raison des transitions vers différents niveaux de vibration.
- La transition 0-0 correspond à l'énergie la plus petite en absorption et à l'énergie la plus grande en fluorescence.

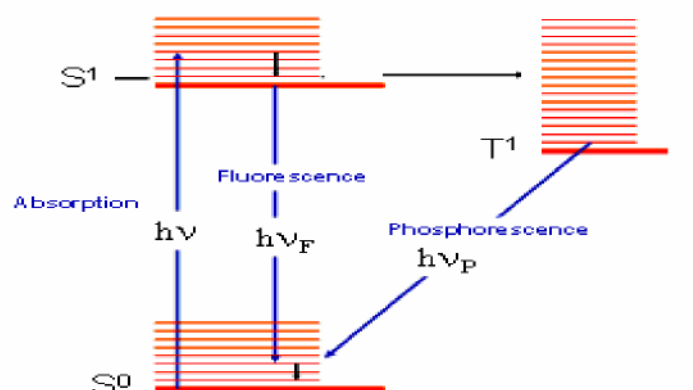


### III.2. 2 – Phosphorescence :

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



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

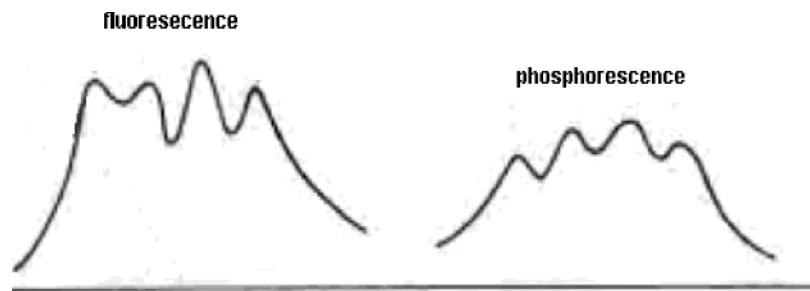


Par comparaison à la bande de fluorescence, la bande de phosphorescence

: - présente également une structure fine

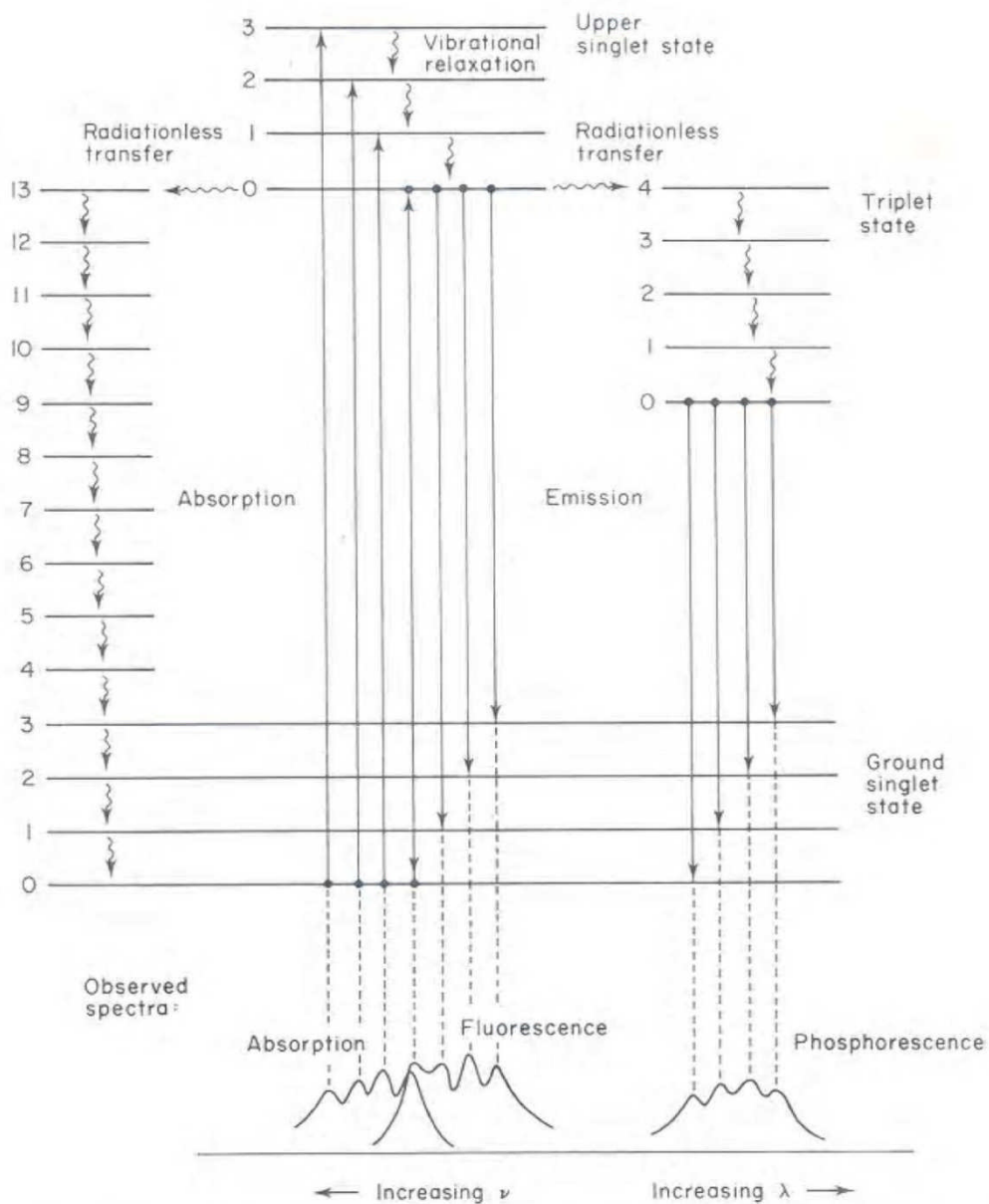
# Chapitre I : spectroscopie électronique

- est située à des longueurs d'onde plus grandes
- est plus faible car la transition T→S est interdite par le spin



augmentation de  $\lambda$  →

Les phénomènes de désexcitation étudiés sont regroupés sur la figure suivante :



### IV.1 Rappel sur la chimie de coordination :

#### Introduction :

Les complexes des métaux de transition sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Pd, Rh, Ru, Fe, etc.) lié(s) à un certain nombre de " ligands ". Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl, etc.), des fragments moléculaires (CR<sub>3</sub>, NR<sub>2</sub>, SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal (NR<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>C=CR-2, benzène, BPMOs, etc.). Certains éléments importants de la structure électronique peuvent toutefois être obtenus par une description plus simple, qui vise uniquement à donner une répartition formelle des électrons dans le complexe.

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

#### IV.1.2 Formation d'un complexe à partir d'un métal M et des ligands *Li*

##### (Modèle covalent) :

Considérons un complexe monométallique dans lequel le métal de transition M est lié à un certain nombre de ligands (Lig)<sub>i</sub>, ces derniers pouvant être des atomes ou des molécules. Il est important de noter que, dans le modèle covalent. On considère toujours les ligands sous leur forme neutre (HCl. O. CO. CN. PR<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, . etc.). Pour effectuer la répartition formelle des électrons dans ce complexe, il est nécessaire dans un premier temps, de différencier les ligands selon la nature de leur structure électronique.

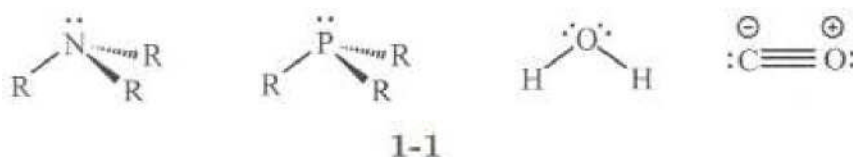
##### IV.1.2.1 - Classification des ligands (L, X) :

La distinction principale est liée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type L, s'il apporte un

Seul électron, un ligand de type X. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal. La notation précédente se généralise et on parle alors de ligands  $L_nX_x$

### A - Ligands L :

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes (fig : 1-1). Ces molécules sont des ligands L. On peut citer par exemple les amines  $NR_3$  et les phosphines  $PR_3$  qui portent une paire libre sur l'atome d'azote ou de phosphore. Le monoxyde de carbone est aussi un ligand de type L par l'intermédiaire de la paire libre portée par l'atome de carbone.



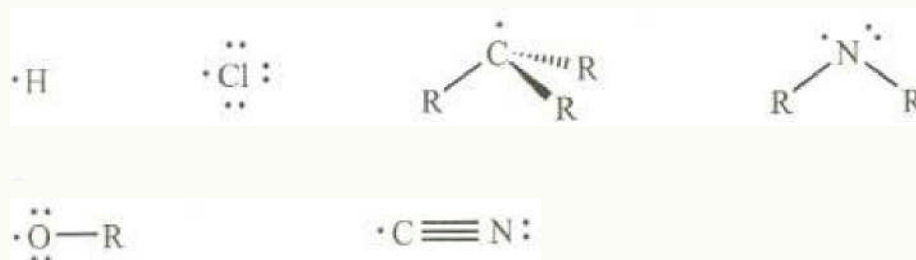
Il existe d'autres cas dans lesquels les deux électrons apportés caractérisent une liaison entre deux atomes du ligand L, et non plus une paire libre. Ce peut être une liaison  $\pi$  comme dans la molécule d'éthylène, ou plus curieusement, une liaison  $\sigma$ , comme pour la molécule de dihydrogène (fig : 1-2).



Dans ces exemples, deux atomes du ligand sont liés de façon équivalente au centre métallique. On dit que l'hapticité du ligand est égale à 2. Ce type de liaison est noté par la lettre grecque  $\eta$ , la nomenclature utilisée étant respectivement  $\eta^2-C_2H_4$  et  $\eta^2-H_2$  (1-2).

## B - Ligands X :

Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand



1-3

Et par un électron du métal. L'hydrogène (H) est un ligand X, de même que les halogènes (F, Cl, Br, I), les radicaux alkyles ( $\text{CR}_3$ ), amido ( $\text{NR}_2$ ), alkoxy ( $\text{OR}$ ), cyano (CN) (1-3), etc...

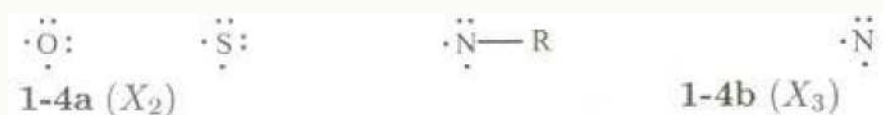
Il faut noter que dans certains des exemples mentionnés ci-dessus, le centre radicalaire possède également une ou plusieurs paires libres, si bien qu'on aurait pu considérer qu'il s'agissait d'un ligand de type L. L'utilisation d'une paire libre pour former la liaison métal-ligand conduirait toutefois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

## C - Ligands $L_1X_X$ :

D'une façon plus générale, les ligands peuvent s'écrire sous la forme  $L_1X_X$  lorsqu'ils mettent enjeu, pour leur coordination avec le métal,  $l$  paires d'électrons et  $x$  électrons célibataires.

À l'état fondamental, l'atome d'oxygène possède deux électrons non appariés (1-4a). Il s'agit donc d'un ligand de type  $X_2$ , qui pourra se lier à un métal de transition pour former un complexe "oxo".

Il en est de même pour les ligands sulfido (S) et imido (N-R) (1-4a). L'azote atomique, avec trois électrons célibataires, est quant à lui un ligand  $X_3$  (1-4b) conduisant à la formation de complexes "nitrido". Dans chaque cas, on retient donc tous les électrons célibataires portés par l'atome lié au métal.





### IV.1.2.2 - Décompte des électrons:

La nature des ligands étant établie, la seconde étape de cette analyse de la structure électronique des complexes des métaux de transition consiste à compter le nombre d'électrons autour du métal puis à les répartir de façon formelle entre le centre métallique et les ligands. Dans ce qui suit, nous considérerons les complexes  $[ML_lX_x]^q$ , dans lesquels le métal M est lié à  $l$  ligands L et  $x$  ligands X et dont la charge est égale à  $q$ .

#### A - Nombre total d'électrons, règle des dix-huit électrons :

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

La configuration électronique de valence de ces éléments est du type  $nd^a(n+1)s^b$ . Le nombre d'électrons apporté par le métal  $m$  est donc égal  $a + b$ . Compte tenu de la charge globale  $q$  du complexe, le nombre total d'électrons,  $N$  est égal à :

$$N_t = m + 2L + x - q$$

Quelques exemples d'application sont donnés ci-dessous:

Complexe	m	2l	X	q	Nt
<b>cis-[(dppeO) 2Pd]<sup>2+</sup></b>	10	8	0	2	16
<b>cis-RhCl(CO)Ph2PCh2P(O)Ph2</b>	9	6	1	0	16



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

## B - Nombre d'oxydation :

Pour déterminer le nombre d'oxydation du métal dans le complexe, on effectue une dissociation fictive de tous les ligands en supposant que chacun d'entre eux, L ou X, emporte avec lui la paire d'électrons qui assurait la liaison métal-ligand. La charge restant sur le métal à l'issue de cette décomposition fictive est le nombre d'oxydation du métal dans le complexe.

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



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

$$no = x + q \quad (1.2)$$

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

**Exemples:**

Complexe	x	q	no	États d
<b>Cis-[(dppeO)<sub>2</sub>Pd]<sup>2+</sup></b>	0	2	2	Pd(II)
<b>[cis-RhCl(CO)Ph<sub>2</sub>PCh<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub></b>	1	0	1	Rh(I)
<b>tcc-RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-dppmO)<sub>2</sub></b>	3	0	3	Ru(III)

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

**C - Configuration  $d^n$  d'un métal :**

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

$$n = m - no \quad (1.3)$$

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

**Exemples:**

Complexe	no	m	configuration
<b>Cis-[(dppeO)<sub>2</sub>Pd]<sup>2+</sup></b>	2	8	$d^6$
<b>[cis-RhCl(CO)Ph<sub>2</sub>PCh<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub></b>	1	9	$d^8$
<b>tcc-RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-dppmO)<sub>2</sub></b>	3	7	$d^4$

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

### IV.1.3 Un modèle alternatif : le modèle ionique

Il existe une seconde méthode pour dénombrer les électrons dans un complexe, calculer le nombre d'oxydation du métal et la configuration électronique qui en découle. Il s'agit du modèle ionique dans lequel on considère qu'un complexe est formé d'un centre métallique et de ligands qui agissent tous comme des bases de Lewis en apportant une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons.

#### - Des bases de Lewis comme ligands :

Dans le modèle covalent, les ligands neutres L (ou  $L_n$ ) apportaient une (ou n) paire(s) d'électrons au métal : par exemple, une pour les amines ( $NR_3$ ), les phosphines ( $PR_3$ ), le groupe carbonyle (CO). Les composés éthyléniques ( $R_2C=CR_2$ ) et trois pour le benzène ( $C_6H_6$ ) coordonné selon le mode  $\eta^6$ . Ces ligands se comportant déjà comme des bases de Lewis dans le modèle covalent, on les considère toujours sous leur forme neutre L (ou  $L_n$ ) dans le modèle ionique.

Par contre, un ligand X du modèle covalent est une espèce radicalaire qui n'apporte qu'un seul électron au métal. Pour le " transformer " en base de Lewis, il faut lui ajouter un électron et donc le considérer sous sa forme anionique  $X^-$ . Ainsi, les ligands radicalaires H (hydrogène), Cl (chlore) et  $CH_3$  (radical méthyle) du modèle covalent deviennent-ils des ligands H-hydrure),  $Cl^-$  (chlorure) et  $CH_3^-$  (anion méthyle) dans le modèle ionique. De la même façon, les ligands  $X_x$  du modèle covalent, qui ont x électrons célibataires, deviennent des ligands  $X^{x-}$  dans le modèle ionique. A titre d'exemple, O ( $X_2$ ) et N ( ) sont à présent décrits comme  $O^{2-}$  et  $N^{3-}$ . D'une façon générale, on complète la couche électronique du ligand de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée.

Cela se généralise aux ligands  $L_L X_x$  du modèle covalent qui deviennent tout naturellement des ligands  $L_L X^{x-}$  dans le modèle ionique.

### IV.1.4 Orbitales du métal :

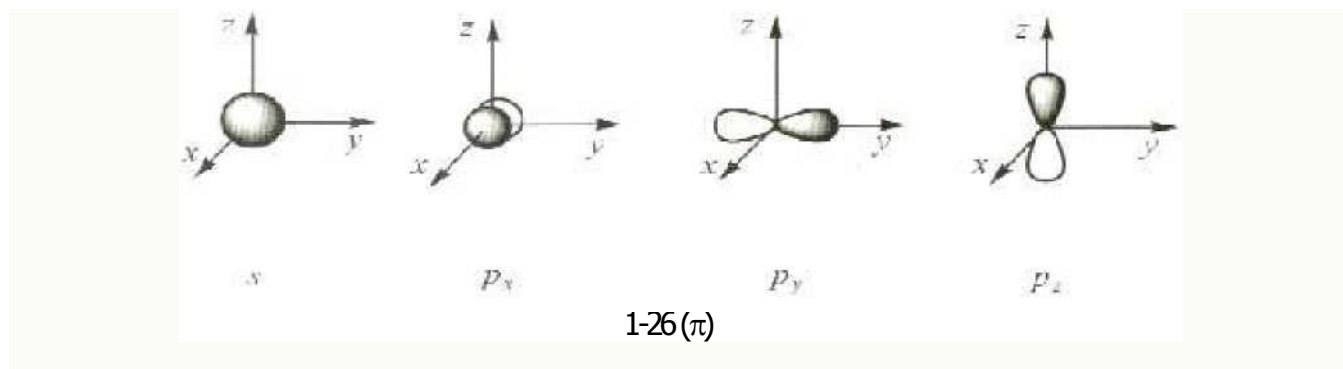
Dans les complexes des métaux de transition monométalliques, il est naturel de construire les OM en faisant interagir les orbitales du centre métallique avec celles des ligands. Nous allons donc examiner à présent quelles sont les orbitales que l'on doit retenir sur le métal et sur les ligands pour obtenir, 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  $p$ .

### - Description des orbitales de valence :

En ce qui concerne les orbitales  $s$  et  $p$ , on utilise la représentation conventionnelle



usuelle [4], (1-26) qui rend compte de leurs caractéristiques essentielles :

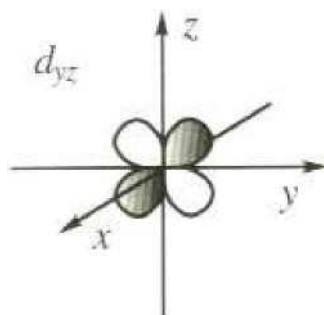
- i) symétrie sphérique de l'orbitale  $s$ .
- ii) existence pour les orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  d'un axe de révolution (respectivement  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ ) et d'un plan nodal perpendiculaire à cet axe (respectivement  $yOz$ ,  $xOz$  et  $xOy$ ), c'est-à-dire d'un plan dans lequel l'amplitude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

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  $d_{2z^2-(x^2+y^2)}$ .

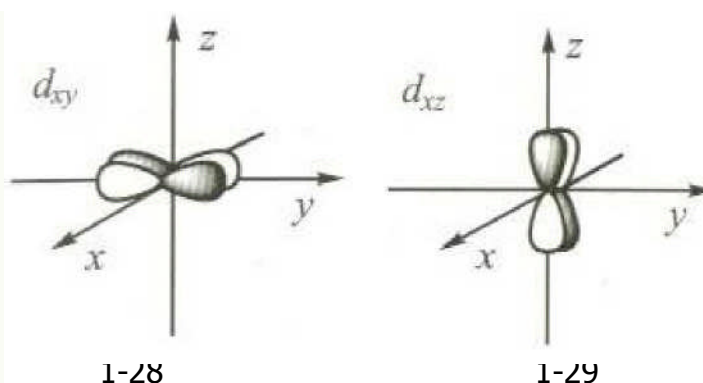
Il est important de préciser les représentations graphiques de ces orbitales que l'on utilisera dans la suite. Elles mettent en évidence les propriétés de symétrie des orbitales, les régions de l'espace où l'amplitude est maximale, celles où elle est nulle (surfaces nodales), autant d'éléments importants 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 (1-27).



1-27

Les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{xz}$  se déduisent de l'orbitale  $d_{yz}$  par une rotation de  $90^\circ$  respectivement autour



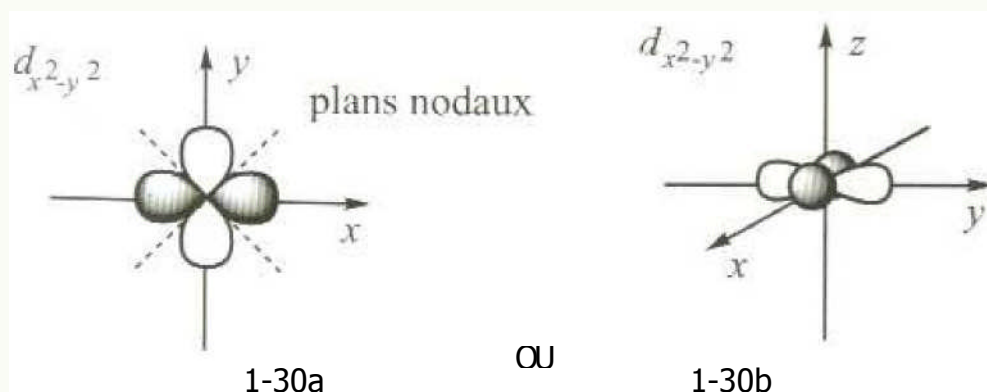
1-28

1-29

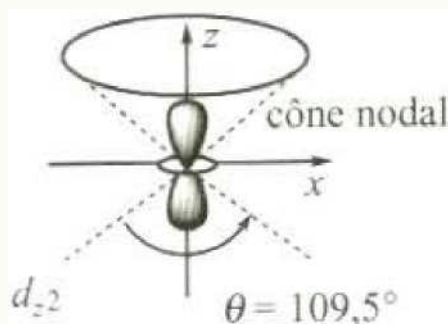
des axes  $y$  et  $z$ . Elles présentent des propriétés de symétrie analogues avec deux plans nodaux ( $xz$  et  $yz$  pour  $d_{xy}$ ,  $xy$  et  $yz$  pour  $d_{xz}$ ), un maximum d'amplitude le long des bissectrices des axes ( $x, y$ ) ou ( $x, z$ ) et une alternance des signes. Leur représentation graphique pose le même problème que celui rencontré pour l'orbitale  $p_x$  (1-26) 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 (1-28 et 1-29). 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.

## Chapitre I : spectroscopie électronique

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,  $z^2 = (x^2 + y^2)/2$  définit un cône dont l'angle



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 (1-31).



1-31

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.

### IV.1.5 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.

### IV.1.5.1 Une seule orbitale par ligand : interaction $\sigma$

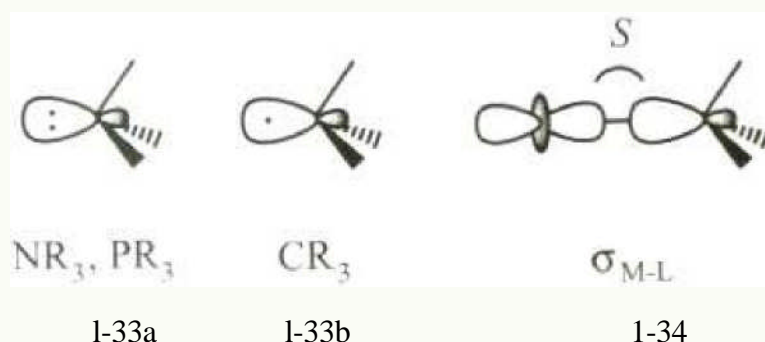
Le cas pour lequel il est le plus légitime de ne retenir qu'une seule orbitale est celui du ligand H puisqu'il ne possède qu'une orbitale de valence, l'orbitale  $1S_H$ . Cette orbitale qui contient un électron (ligand X), peut être utilisée pour former une liaison  $\sigma_{M-H}$  par combinaison avec une orbitale du métal, par exemple l'orbitale  $Z^2$  (1-32).



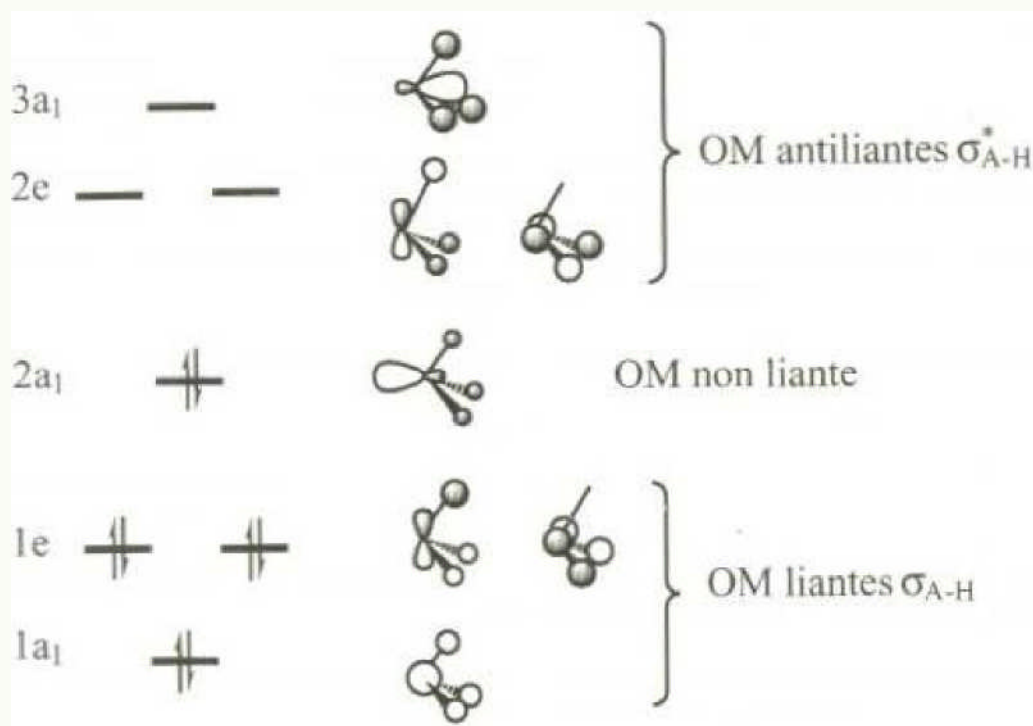
1-32

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 1.1. Ainsi pour une amine ou une phosphine (ligands L), il est en général suffisant de considérer l'orbitale non liante  $2_{a1}$  caractérisant la paire libre portée par l'atome d'azote ou de phosphore (1-33a). Il en est de même pour le ligand méthyle,  $CH_3$ , ou plus généralement pour un radical alkyle  $CR_3$ , l'orbitale non liante étant dans ce cas simplement occupée (ligand X) (1-33b). 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  $Z^2$  1-34) 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 ( $\sigma_{M-PR_3}$ , ou  $\sigma_{M-CR_3}$ , 1-34).





Ne retenir que l'orbitale non liante sur des ligands comme  $NR_3$ ,  $PR_3$  ou  $CR_3$  revient à considérer que les interactions des autres OM avec les orbitales du métal sont faibles devant l'interaction  $\sigma$  décrite précédemment. Cette hypothèse peut se justifier en considérant la structure orbitale des molécules de type  $AH_3$  pyramidales (figure 1.1) qui fait apparaître trois orbitales moléculaires liantes ( $\sigma_{A-H}$ ) caractérisant les liaisons A-H, l'orbitale non liante, principalement développée sur l'atome central, et trois orbitales antiliantes  $\sigma_{A-H}^*$ . 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 ( $\sigma_{A-H}$ ). D'autre part, elles sont développées en partie sur les atomes d'hydrogène, c'est-à-dire dans la direction opposée au métal.



**FIG. 1.1:** 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

### IV.1.5.2 Plusieurs orbitales :

#### Interactions $\sigma$ et $\pi$ :

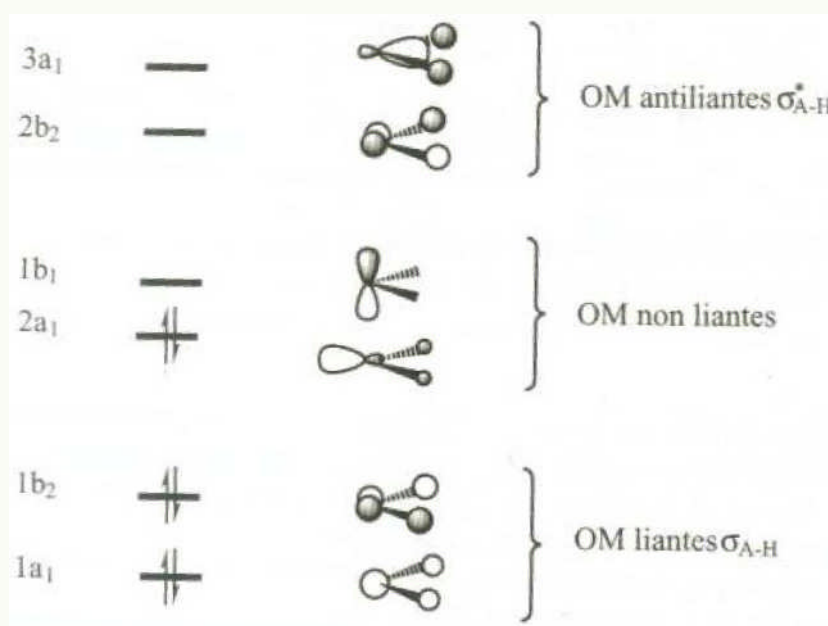


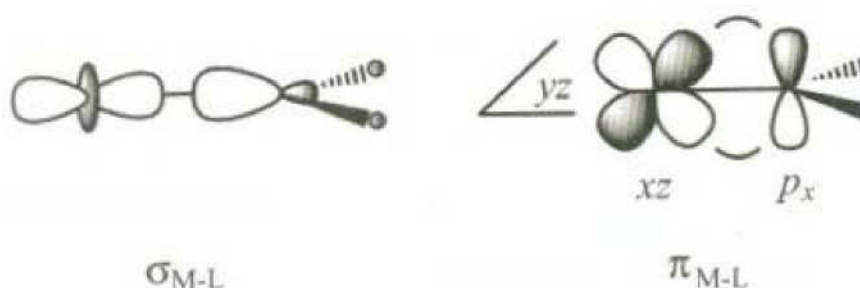
FIG. 1.2: Orbitales moléculaires des molécules  $AH_2$  coudées (exemple d'occupation électronique pour des Molécules à six électrons de valence telles que  $CH_2$  et  $SiH_2$  dans leur état singulet le plus bas)

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

La structure orbitale des molécules  $AH_2$  (ou plus généralement  $AR_2$ ) coudées (figure 1.2) fait apparaître deux orbitales liantes, caractérisant les liaisons  $\sigma_{A-H}$ , deux orbitales antiliantes 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 ( $OH_2$ ,  $SH_2$ ).

Comme dans l'exemple précédent, les orbitales liantes et antiliantes peuvent en première approximation, être négligées dans la description des interactions métal-ligand. Par contre, il est nécessaire de prendre en compte les deux orbitales non liantes qui sont d'énergies voisines et qui toutes deux peuvent développer des interactions avec les orbitales du centre métallique. L'orbitale  $2a_1$ , joue le même rôle que l'orbitale  $2a_1$  des molécules  $AH_3$  et son interaction avec une orbitale du métal (par exemple  $Z^2$ ) conduit à la formation d'une OM caractérisant une liaison  $\sigma$  (1-35).

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 (1-36). On qualifie cette nouvelle



1-35

1-36

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 1-36 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 (1-36) est alors doublement occupée et l'orbitale antiliante vacante. En conséquence, une interaction liante de type  $\pi$  s'ajoute à l'interaction  $\sigma$  (1-35). Ce qui confère à la liaison métal-ligand un caractère de liaison double. Notons enfin qu'une différence importante entre les interactions  $\sigma$  (1-35) et  $\pi$  (1-36) 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  $\pi$ .

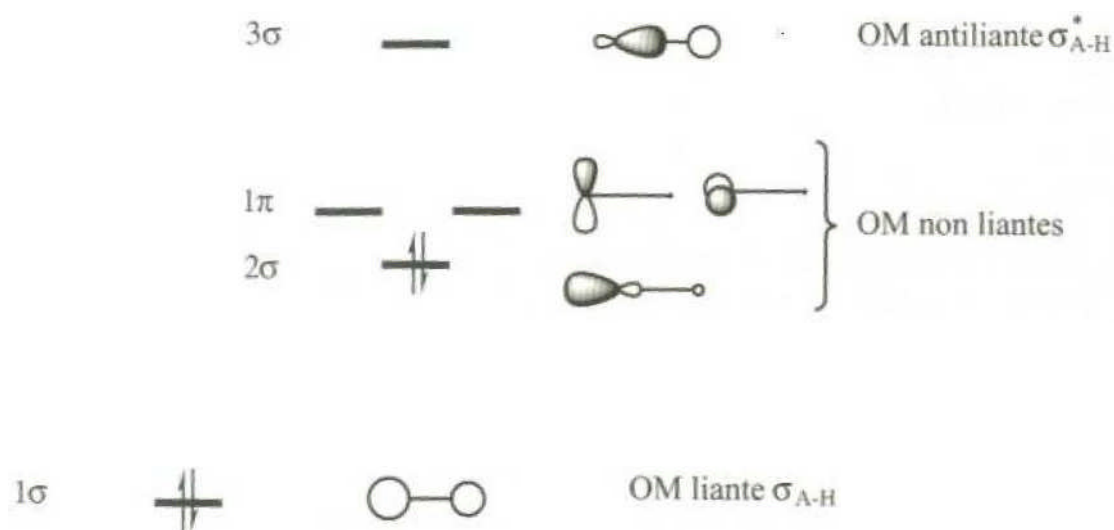
### Ligands de type AH :

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 1.3) : 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).

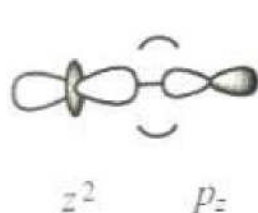
### C /Ligands monoatomiques A :

À l'exception du ligand H. pour lequel il n'y a que l'orbitale de valence  $1S_H$  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 électronégative

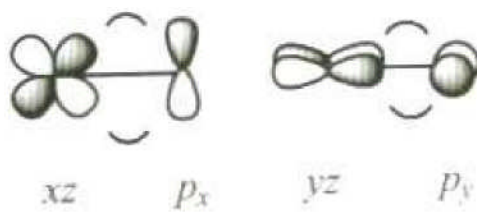


**FIG. 1.3:** Orbitales moléculaires des molécules AH (exemple d'occupation électronique pour des Molécules à quatre électrons de valence telles que BH et AlH dans leur état singulet le plus bas)

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 ( $p_z$ , 1-37) 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  $\pi$  (1-38).



1-37



1-38

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  $n$  avec les orbitales du métal.

Le fait de négliger les autres OM du ligand constitue une approximation qui est le plus souvent acceptable pour obtenir une description correcte de la liaison avec le centre métallique. Elle est d'autant plus valable que les orbitales liantes négligées sont très basses en énergie et les orbitales antiliantes très hautes. Ces conditions sont en général remplies lorsque ces orbitales sont associées à des liaisons  $\sigma$  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.

### 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 1.4.

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

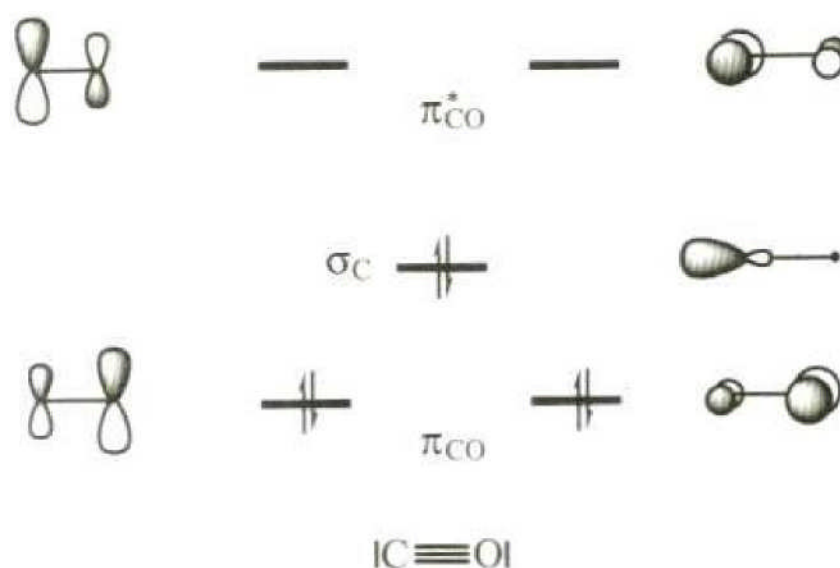
liaisons.  $\pi$  de  $C\equiv O$ . Elles sont principalement développées sur l'oxygène, plus électronégatif que le carbone.

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.

### 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 lesquels le système  $\pi$  du ligand pointe en direction du métal. L'ensemble des orbitales  $\pi$  du ligand (occupées et vacantes)



**FIG. 1.4:** Structure électronique de CO (trois plus hautes orbitales occupées et deux plus basses vacantes) Doit alors être considéré pour décrire les liaisons métal-ligand.

### IV.1.6 Première approche orbitale des complexes $ML_1$ :

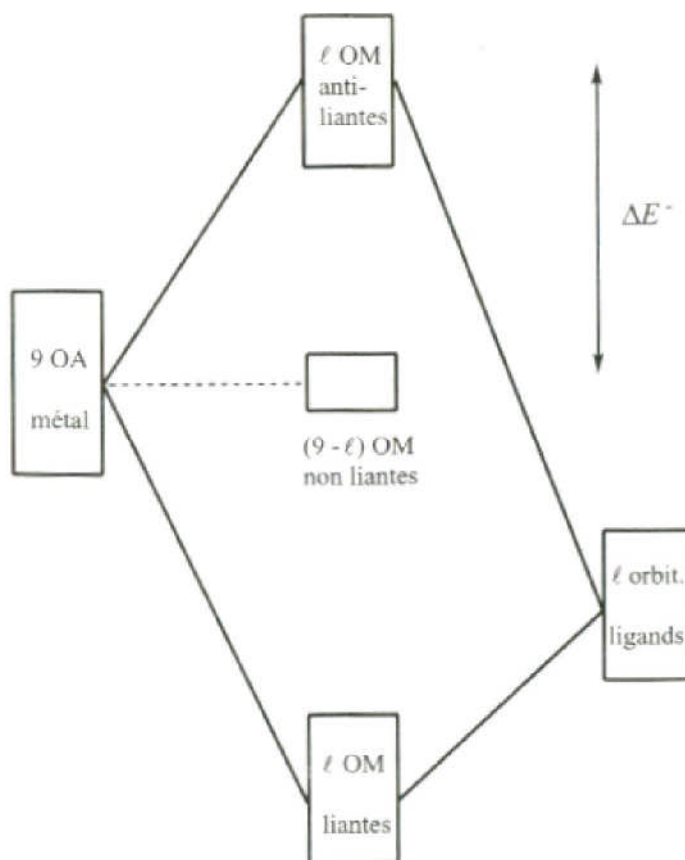
La forme et l'énergie des orbitales moléculaires d'un complexe dépendent du nombre de ligands et de leur disposition géométrique autour du métal. Il est toutefois possible d'obtenir un certain nombre

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.

### IV.1.6.1 Diagramme d'interaction simplifié :

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 1.5. Dans ce diagramme, les orbitales du métal sont placées plus haut en énergie que les orbitales des ligands en raison de la plus forte électronégativité de ces derniers. Les  $l$  orbitales de ligands interagissent avec  $l$  orbitales du métal pour former  $l$  OM liantes et les  $l$  OM antiliantes associées. Il reste donc  $(9 - l)$  orbitales non liantes sur le métal.



**FIG. 1.5:** Diagramme d'interaction simplifié entre les orbitales atomiques d'un centre métallique et Les orbitales des  $l$  ligands qui l'entourent (interactions  $\sigma$  seulement)

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 (1-39).
- ii) Les OM antiliantes correspondantes sont principalement développées sur les orbitales du métal (1-40).
- iii) Les OM non liantes sont des orbitales localisées sur le centre métallique. Une analyse plus détaillée de la structure orbitalaire 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  $d$ .

### IV.1.6.2 Complexes à champ fort et complexes à champ faible :

L'éclatement des niveaux d'énergie  $\Delta E^-$ , (figure 1.5) entre les OM non liantes et antiliantes ( $\sigma_{M-lig}^*$ ) est directement lié à la force de l'interaction qui se développe entre les orbitales des ligands et celles du métal. En effet, plus l'interaction est forte, plus le niveau des OM antiliantes est élevé et l'écart d'énergie  $\Delta E^-$  important. Pour une interaction métal-ligand forte,  $\Delta E^-$  est grand et l'on parle de complexes à champ fort, et dans le cas contraire ( $\Delta E^-$  petit), de complexes à champ



### IV.1.6.3 Configuration électronique et règle des dix-huit électrons :

En ce qui concerne l'occupation électronique des orbitales moléculaires, la stabilité d'un complexe  $ML_l$  est en général maximale lorsque les OM liantes, au nombre de  $l$ , et non liantes au nombre de  $(9 - l)$ , sont doublement occupées, les  $l$  OM antiliantes restent vacantes (figure 1.5). Les OM liantes caractérisent alors les liaisons M-Lig et les OM non liantes des paires libres sur le métal. Dans cette hypothèse, on obtient un nombre total d'électrons égal à :



$$Nt = (2 \times l) + 2 \times (9 - l) = 18$$

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

Les électrons occupant les OM non liantes ne sont pas utilisés pour former les liaisons métal-ligand. Ils correspondent donc aux  $n$  électrons qui " restent " sur le métal dans le décompte classique. La notation  $d^n$  pour la configuration électronique du complexe suppose toutefois que les orbitales non liantes occupées sur le métal sont des orbitales de type  $d$ .

### Cas exceptionnel :

Si la règle des dix-huit électrons est souvent vérifiée, elle souffre toutefois de nombreuses exceptions. Il existe des complexes qui ont moins de dix-huit électrons. Par exemple, les complexes  $[M(Lig) 4]$  adoptant une géométrie " plan-carré " (quatre ligands aux sommets d'un carré dont le centre est occupé par le métal) ont une configuration électronique  $d^8$  (ex :  $[Pd(k_2-R) (k_2-p,o-dppmo)]$ ) et sont donc des complexes à seize électrons. Étant donné que les OM liantes qui caractérisent les liaisons sont doublement occupées, ce décompte montre qu'une des orbitales non liantes de la figure 1.5 est vacante et une étude plus détaillée de la structure électronique est nécessaire pour comprendre ce résultat. Ces complexes à seize électrons sont stables mais souvent réactifs vis-à-vis d'autres molécules car ils tendent à former des complexes à dix-huit électrons. Par exemple en fixant d'autres ligands. Ainsi, le catalyseur  $RhCl(CO)Ph_2PCh_2P(O)Ph_2$  est utilisé industriellement pour la carbonylation du méthanol.

### IV.1.7 Principaux champs de ligands : interactions

Il y a plusieurs façons de représenter l'orbitale du ligand impliquée dans l'interaction 6 avec le métal : par une orbitale  $s$  (2-1a), par une orbitale  $p$  (2-1b) ou encore par une orbitale hybride  $sp$  dirigée vers le centre métallique (2-1c). C'est cette dernière représentation que nous utiliserons car, à l'exception des ligands hydrures qui ne portent qu'une orbitale de valence  $1s$  et des ligands monoatomiques très électronégatifs comme le F et le Cl dans lesquels la contribution de l'orbitale  $p$  domine, c'est celle qui correspond le mieux à tous les autres ligands. L'orbitale portée par le ligand  $Li$  sera notée  $6i$  par référence à la nature de la liaison qu'elle permet de former avec le métal.



2-1a

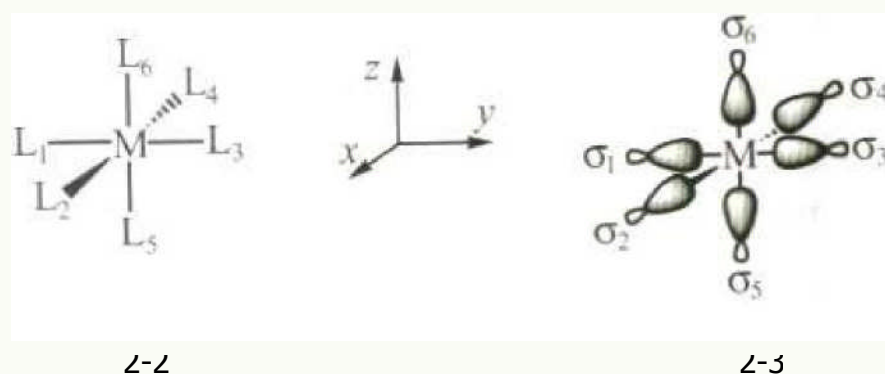


2-1b



2-1c

Construire les orbitales moléculaires d'un complexe consiste à déterminer leur " forme ", c'est-à-dire les contributions des orbitales du métal et des ligands à chacune d'entre elles, et leurs énergies relatives. Une méthode fréquemment utilisée pour construire les OM d'un complexe  $ML_6$  consiste à



faire interagir les orbitales atomiques du métal central avec les orbitales portées par les ligands (méthode des fragments). La connaissance des propriétés de symétrie de ces orbitales permet de simplifier considérablement la construction de ces diagrammes d'interaction. En effet, si les deux orbitales ont les mêmes propriétés de symétrie, leur recouvrement est différent de zéro et une interaction peut se développer. Au contraire, deux orbitales de symétries différentes ont un recouvrement nul (" par symétrie ") et n'interagissent pas.

### IV.1.7.1 Complexe $ML_6$ octaédrique :

Considérons un complexe dans lequel le centre métallique est entouré de six ligands identiques ( $L_1-L_6$ ) situés aux sommets d'un octaèdre (2-2). Le métal est situé à l'origine du repère et les ligands sur les axes  $x$  ( $L_2, L_4$ ),  $y$  ( $L_1, L_3$ ) ou  $z$  ( $L_5, L_6$ ). En fin, chaque ligand  $L_i$  porte une orbitale  $\sigma_i$  pointant vers le centre métallique (2-3).

#### a) Première analyse des interactions orbitales métal-ligands :

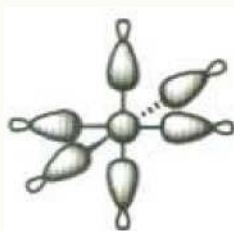
Nous allons dans un premier temps examiner comment chacune des orbitales portées par ligands peut interagir avec les orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  du centre métallique.

L'orbitale  $s$  étant de symétrie sphérique, son recouvrement avec l'une quelconque des orbitales  $\sigma_i$  est différent de zéro (2-4). Comme d'autre part les six ligands sont équivalents, ce recouvrement est le même quelle que soit l'orbitale  $\sigma_i$  considérée. si bien que des interactions identiques se développent entre l'orbitale  $s$  et chacune des orbitales de ligand.

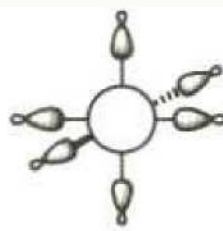
## Chapitre I : spectroscopie électronique

On forme donc une OM liante entre le métal et les ligands (2-5) et une OM antiliante (2-6), les contributions  $\sigma_i$ , étant égales dans chacune d'entre elles. Etant donné que les ligands sont des entités plus électronégatives que le métal, l'orbitale liante est principalement développée sur les ligands et l'orbitale antiliante sur le métal.

Considérons à présent les orbitales de type  $p$  sur l'atome central. L'orbitale  $p_y$  se recouvre avec les orbitales des ligands  $L1$  et  $L3$  situés sur l'axe  $y$  ( $\sigma_3$  en 2-7). Les quatre autres ligands,  $L2$ ,  $L4$ ,  $L5$  et  $L6$ , sont quant à eux situés dans le plan nodal de  $p_y$  ( $xz$ ) qui est par ailleurs un élément de symétrie

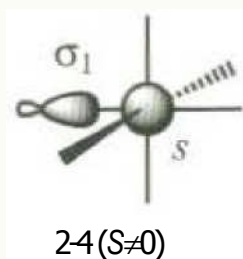


2-5 (liante)

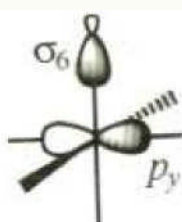
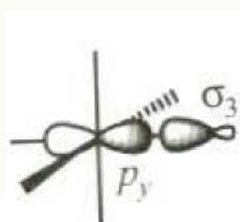


2-6 (antiliante)

du complexe. Les orbitales  $\sigma_i$  associées à ces ligands sont symétriques par rapport à ce plan alors que l'orbitale  $p_y$  est antisymétrique : les recouvrements entre  $p_y$  d'une part, et  $\sigma_2, \sigma_4, \sigma_5$  et  $\sigma_6$  d'autre part, sont donc nuls par symétrie. Dans l'exemple donné en 2-8, il apparaît bien que l'orbitale  $\sigma_6$



développent un recouvrement positif avec le lobe grisé de l'orbitale  $p_y$  et un recouvrement négatif équivalent avec le lobe blanc, ce qui conduit à un recouvrement total égal à zéro. Aucune interaction ne peut donc se développer entre l'orbitale  $p_y$  et l'une quelconque de ces quatre orbitales de ligand.



2-7(S≠0)

2-8 (S=0)

L'orbitale  $p_y$  du métal se combine donc avec les orbitales  $\sigma_1$  et  $\sigma_3$  pour former une OM liante, principalement développée sur les ligands (2-9) et une OM antiliante principalement développée sur le métal (2-10).

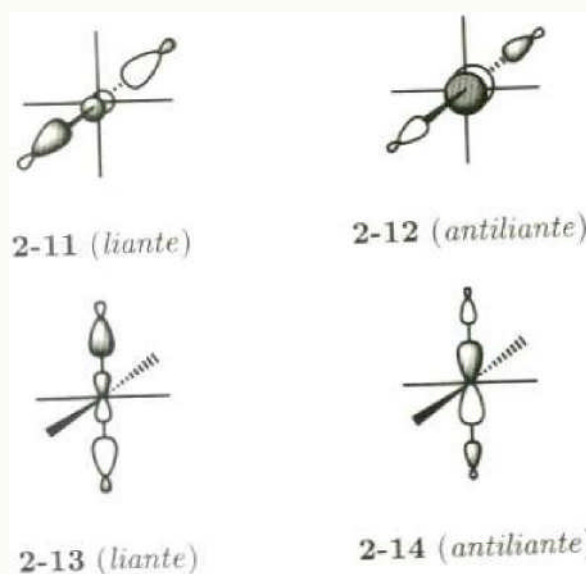


2-9 (liante)

2-10 (antiliante)

Cette analyse s'étend sans difficulté aux orbitales  $p_x$  et  $p_z$  qui ne peuvent se combiner qu'avec  $\sigma_2$  et  $\sigma_4$  pour  $p_x$  (2-11 et 2-12),  $\sigma_5$  et  $\sigma_6$  pour  $p_z$  (2-13 et 2-14). Les interactions mettant en jeu les orbitales  $p$  du métal conduisent donc à la formation de trois OM liantes et trois OM antiliantes. Les

trois orbitales liantes ne diffèrent les unes des autres que par leur orientation : elles ont donc la même énergie, ce sont des orbitales dégénérées. Il en est de même bien sûr pour les trois orbitales antiliantes.



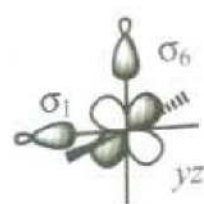
2-11 (liante)

2-12 (antiliante)

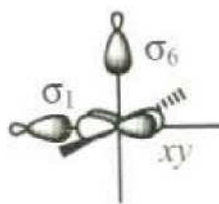
2-13 (liante)

2-14 (antiliante)

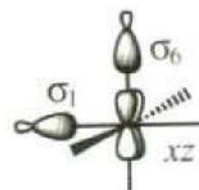
Il reste à examiner les interactions mettant en jeu les orbitales  $d$  du centre métallique. Considérons tout d'abord les trois orbitales  $xy, xz$  et  $yz$  qui admettent chacune des deux plans nodaux, respectivement  $(xz, yz), (xy, yz)$  et  $(xy, xz)$ . Les six ligands placés sur les axes  $x, y$  ou  $z$  (2-2), sont tous situés dans l'un des deux plans nodaux des orbitales  $d$ , parfois même à l'intersection de ces deux plans. Le recouvrement de l'une quelconque des orbitales  $\sigma_i$  avec les orbitales  $yz$  (2-15),  $xy$  (2-16) et  $xz$  (2-17) est donc égal à zéro.



2-15 ( $S=0$ )



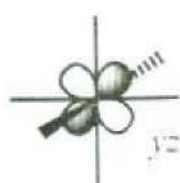
2-16 ( $S=0$ )



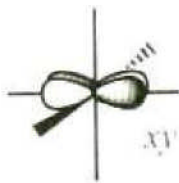
2-17 ( $S=0$ )

En conséquence, les trois orbitales  $xy, xz$  et  $yz$  ne peuvent développer aucune interaction avec les orbitales des ligands. Dans le complexe octaédrique, elles constituent donc un ensemble de trois orbitales  $d$  non liantes dégénérées, développées uniquement sur le métal (2-18 à 2-20).

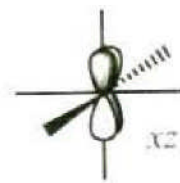
La situation est différente pour les deux dernières orbitales  $d$ . L'orbitale  $x^2 - y^2$  pointe en direction des ligands situés sur les axes  $x$  et  $y$  ( $L1 - L4$ ). Les recouvrements avec les orbitales portées par ces quatre ligands ( $\sigma_1$  en 2-21) sont donc différents de zéro et tous égaux (en valeur absolue) puisque



2-18 (non liantes)

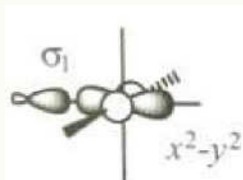


2-19 (non liantes)

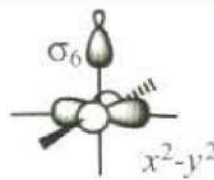


2-20 (non liantes)

L'orbitale  $x^2 - y^2$  est développée de façon équivalente en direction de chacun des ligands. En ce qui concerne les ligands  $L2$  et  $L6$ , ils sont localisés sur l'axe  $z$ , c'est-à-dire à l'intersection des deux plans nodaux de l'orbitale  $x^2 - y^2$  (plans bissecteurs des axes  $x$  et  $y$ ). Aucun recouvrement n'est donc possible entre  $x^2 - y^2$  et les orbitales portées par ces deux derniers ligands ( $\sigma_6$  en 2-22).

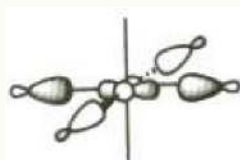


2-21 ( $S \neq 0$ )

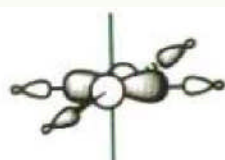


2-22 ( $S = 0$ )

L'interaction de l'orbitale  $x^2 - y^2$  avec les orbitales des ligand conduit donc à la formation d'une OM liante, principalement développée sur les ligands (2-23), et d'une OM antiliante majoritairement développée sur l'orbitale du métal (2-24). Dans chacune d'entre elles, les coefficients sur les ligands  $L_1 - L_4$  sont égaux en valeur absolue, puisque les recouvrements mis en jeu sont identiques, et les coefficients sur ( $L_5$  et  $-L_6$ ) sont nuls.

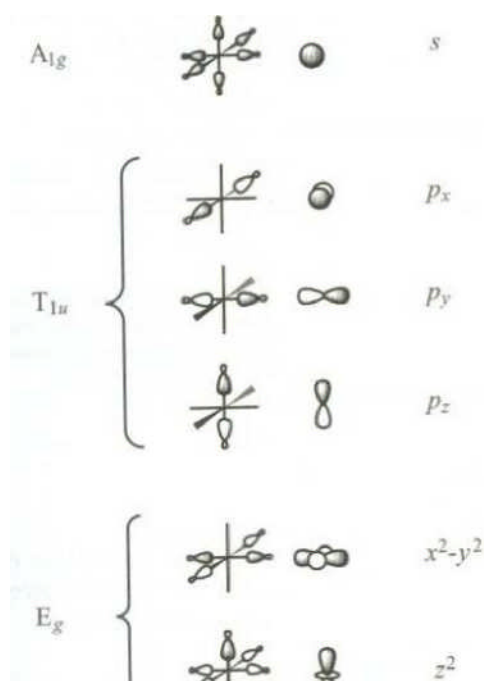


2-23 (liante)



2-24 (antiliante)

La dernière orbitale à considérer est l'orbitale  $z^2$ . Elle est principalement développée le long de l'axe  $z$ , mais aussi, à un degré moindre, dans le plan  $xy$ , et aucun des ligands n'est situé dans son cône nodal. Elle peut donc Interagir avec les orbitales des six ligands, le recouvrement avec un ligand situé sur l'axe  $z$  ( $\sigma_6$  en 2-25) étant toutefois supérieur au recouvrement avec un ligand dans le plan  $xy$  ( $\sigma_1$  en 2-26).



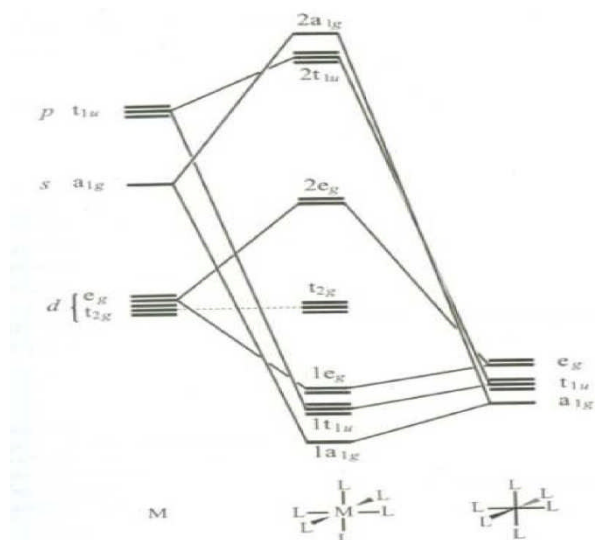
**FIG. 1.6:** Orbitales  $\sigma$  adaptées à la symétrie dans un complexe  $ML_6$ , octaédrique et orbitales de même symétrie sur le centre métallique

Dans l'orbitale de symétrie  $A_{1g}$ , tous les coefficients sont égaux et de même Il s'agit bien d'une orbitale totalement symétrique, comme l'est l'orbitale  $s$  sur l'atome central. Les trois orbitales  $T_{1u}$  font intervenir des combinaisons en opposition de phase sur deux ligands en position trans, sur les axes  $x, y$  ou  $z$ . Le seul examen visuel de la forme de ces orbitales montre qu'elles ne diffèrent que par leur orientation et qu'elles ont les mêmes propriétés de symétrie que les orbitales  $p_x, p_y$  et  $p_z$  du centre métallique (figure 1.6). Elles sont, comme elles, dégénérées par symétrie (représentation  $T_{1u}$ ).

En ce qui concerne la première orbitale de symétrie  $E_g$ , elle porte des coefficients égaux en valeur absolue, sur les quatre ligands situés dans le plan  $xy$ , mais de signes opposés selon qu'ils sont sur l'axe  $x$  ou sur l'axe  $y$ . Elle présente donc des caractéristiques identiques à celles de l'orbitale  $x^2 - y^2$  sur le métal, qui est aussi de symétrie  $E_g$ . Enfin, la seconde orbitale de symétrie  $E_g$  est développée sur les six Ligands. Les coefficients sur les ligands situés sur l'axe  $z$  sont deux fois plus importants et de signe opposé à ceux situés dans le plan  $xy$ . Ces propriétés sont les mêmes que celles de l'orbitale  $z^2$  (de symétrie  $E_g$  elle aussi) dont l'amplitude est proportionnelle à  $2z^2 - x^2 - y^2$ . Il faut noter que les deux orbitales  $E_g$ , dégénérées par symétrie, ont nécessairement la même énergie. Contrairement au cas des trois orbitales de symétrie  $T_{1u}$ , ce résultat n'était pas évident au seul vu des coefficients portés par les ligands dans les deux orbitales. C'est cette information supplémentaire qui découle de la prise en compte de la symétrie globale, qui va permettre d'obtenir une description complète de la structure orbitale des complexes octaédriques.

**b) Diagramme d'interaction :**

On peut à présent construire l'ensemble des OM d'un complexe octaédrique en faisant interagir les orbitales du métal (figure 1.7, partie gauche) avec les orbitales adaptées à la symétrie sur les six (figure 1.7, partie droite)



**FIG. 1.7:** Diagramme d'interaction entre les orbitales du métal (à gauche) et les orbitales adaptées à la symétrie sur les ligands (à droite) dans un complexe  $ML_6$  octaédrique (interactions a)

L'ordre énergétique retenu pour les orbitales du métal est celui qui est le plus fréquent dans les métaux de transition du bloc  $d$  :  $\epsilon(d) < \epsilon(s) < \epsilon(p)$ . En ce qui concerne les orbitales sur les ligands, elles ne sont pas toutes les six de même énergie. Pour comprendre l'ordre énergétique indiqué sur (la figure 1.7) il faut analyser le caractère liant ou antiliant des interactions à l'intérieur de chacune d'entre elles (figure 1.6). L'orbitale de symétrie  $a_{1g}$  est la plus stable car toutes les interactions sont liantes. Dans les orbitales de symétrie  $t_{1u}$ , il y a une interaction antiliante qui met en jeu deux ligands en position trans. En raison de la grande distance entre ces ligands, ces orbitales peuvent être considérées comme pratiquement non liantes. Pour les deux orbitales de symétrie  $e_g$  (qui sont de même énergie), le plus simple est de considérer la première: les quatre interactions entre les ligands les plus proches (cis) sont antiliantes alors que deux interactions liantes plus faibles se développent entre les ligands en trans. Les orbitales  $e_g$  sont donc globalement antiliantes ce qui conduit finalement à l'ordre énergétique :  $\epsilon(a_{1g})$  (liante)  $< \epsilon(t_{1u})$  (non liantes)  $< \epsilon(e_g)$  (antiliantes). Il faut toutefois remarquer que les interactions liantes ou antiliantes décrites ci-dessus n'impliquent jamais des atomes qui sont liés chimiquement. Les recouvrements mis en jeu sont donc toujours faibles en raison de l'éloignement des centres concernés à titre d'exemple, des



liaisons métal-ligands égales à 2,2 Å correspondent à des distances de 3,11 Å pour les ligands en cis et de 4,40 Å pour des ligands en trans). C'est pour cela que les écarts d'énergie entre les différentes orbitales de ligands sont peu importants (figure 1.7, partie droite). Notons enfin que les orbitales des ligands sont placées plus bas en énergie que celles du métal car les ligands sont en général des entités plus électro-négatives que le métal.

Les orbitales moléculaires s'obtiennent en faisant interagir les orbitales des fragments M et  $L_6$  (figure 1.7). On retrouve bien les caractéristiques établies par interaction liante des orbitales de fragment de symétrie  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  et  $e_g$  et formation des six OM antiliantes correspondantes  $2e_g$ ,  $2a_{1g}$  et  $2t_{1u}$ . Le point nouveau concerne la dégénérescence par symétrie des orbitales  $e_g$  (liantes ou antiliantes) : il n'était pas possible de la démontrer simplement à partir de la forme des orbitales établie précédemment (2-23 et 2-27) pour les OM liantes, 2-24 et 2-28 pour les OM antiliantes). À un niveau d'énergie intermédiaire se trouvent trois OM non liantes, de symétrie  $t_{2g}$ . Il s'agit de trois orbitales  $d$  pures sur le métal ( $xy$ ,  $xz$  et  $yz$ ) qui restent non liantes car il n'existe pas d'orbitales de même symétrie sur le fragment  $L_6$ .

Ce schéma général, six OM liantes, trois OM non liantes et six OM antiliante est valable quel que soit le complexe octaédrique considéré puisqu'il découle des propriétés de symétrie des orbitales de fragment. D'autre part, les premières OM antiliantes (situées au-dessus des orbitales non liantes  $t_{2g}$ ) sont toujours les deux orbitales dégénérées  $2e_g$ , car elles sont formées à partir des orbitales  $d$  du métal, plus basse en énergie que les orbitales  $s$  et  $p$  qui conduisent aux OM antiliantes  $2t_{1u}$  et  $2a_{1g}$ . Par contre, l'ordre énergétique donné dans la (figure 1.7) pour les OM liantes d'une part et les OM antiliantes d'autre part peut être modifié selon la nature du métal et des ligands. Par exemple, le niveau liant  $1e_g$  peut être intermédiaire entre les niveaux liants  $1a_{1g}$  et  $1t_{1u}$ , le niveau antiliant  $2a_{1g}$  se situer au-dessous du niveau antiliant  $2t_{1u}$ .

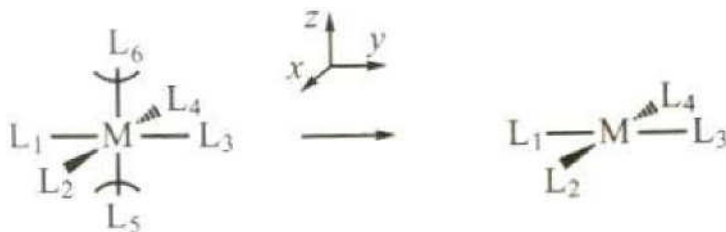
### c) Orbitales moléculaires, définition du bloc $d$ :

La forme des orbitales moléculaires s'obtient sans difficulté à partir de celle des orbitales de fragment (figure 1.8). Compte tenu de la plus grande électro-négativité des ligands. Les OM liantes plus développées sur les ligands, les OM antiliantes sur le métal. Parmi ces OM, sept font intervenir des contributions des orbitales  $d$  du métal : les deux OM liantes  $1e_g$ , les trois OM non liantes  $t_{2g}$  et les deux OM antiliantes  $2e_g$ . On appelle " bloc  $d$  " du complexe octaédrique (et aussi des autres types de complexes) l'ensemble des cinq orbitales moléculaires qui sont principalement développées sur les orbitales  $d$  du métal. Les trois OM non liantes de symétrie  $t_{2g}$  appartiennent bien sûr au bloc  $d$  puisque elles sont formées d'orbitales  $d$  pures ( $xy$ ,  $xz$  et  $yz$ ). En ce qui concerne les OM de symétrie  $e_g$ , les combinaisons liantes ( $1e_g$ ) sont principalement développées sur les ligands alors que les combinaisons antiliantes ( $2e_g$ ) ont leur plus gros coefficient sur le métal.

Ce sont ces deux dernières orbitales qui sont considérées comme faisant partie du bloc  $d$  le bloc  $d$  d'un complexe octaédrique est donc constitué de trois OM non liantes dégénérées  $t_{2g}$  et deux OM antiliantes, elles aussi dégénérées ( $2e_g$ ). Ces dernières sont souvent notées  $x^2 - y^2$  et  $z^2$  les contributions antiliantes sur les ligands étant implicitement prise en compte dans cette notation simplifiée.

### IV.1.7.2 Complexe $ML_4$ plan carré :

Dans un complexe  $ML_4$  plan carré, le métal est situé au centre d'un carré dont les sommets sont occupés par les quatre ligands. On peut donc considérer, au moins par l'esprit, qu'un complexe plan-carré se forme en enlevant deux ligands d'un complexe octaédrique, par exemple ceux situés sur l'axe  $z$  (2-36). Pour établir la structure du bloc  $d$ , il est alors commode de partir des résultats obtenus précédemment pour les complexes octaédriques.



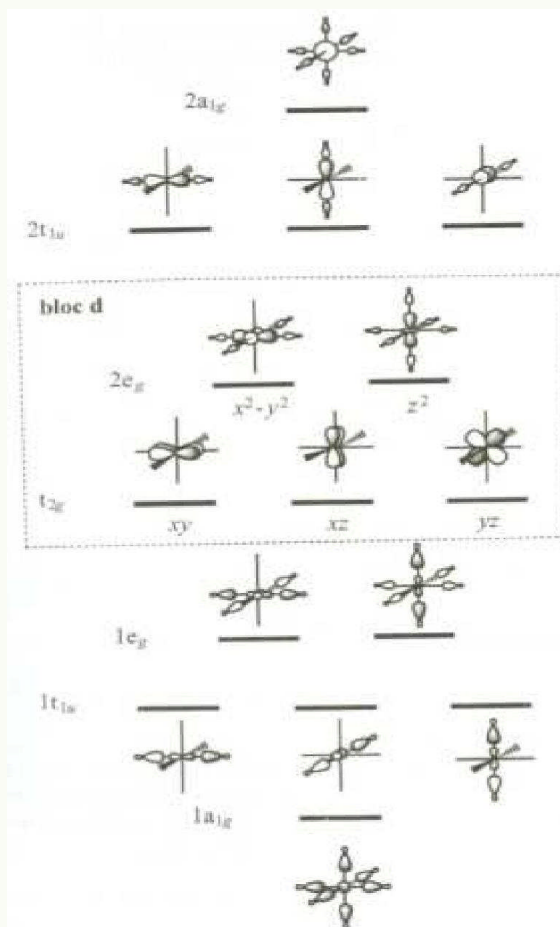


FIG. 1.8: Orbitales moléculaires d'un complexe  $ML_6$  octaédrique dans l'orientation donnée dans le schéma 2-

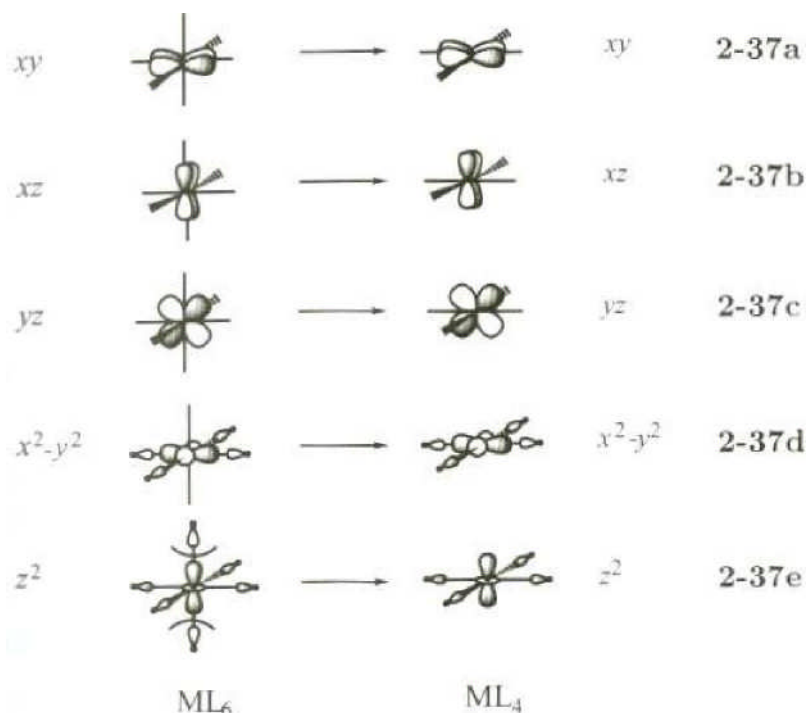
3

### a) Détermination du bloc $d$ :

Considérons tout d'abord les trois orbitales non liantes de l'octaèdre ( $xy$ ,  $xz$  et  $yz$ ). La représentation choisie étant celle donnée dans la (figure 1.8). Ces orbitales sont non liantes dans l'octaèdre car les coefficients sur les six ligands sont nuls par symétrie. Le fait d'enlever deux de ces ligands ne modifie donc ni la forme ni l'énergie de ces trois orbitales qui restent des orbitales  $d$  pures non liantes dans le complexe plan-carré (2-37 a-c).

L'orbitale  $x^2 - y^2$  est antiliante dans l'octaèdre en raison des interactions qui se développent avec les quatre ligands dans le plan  $xy$ . Par contre, les coefficients sur les deux ligands localisés sur l'axe  $z$  sont nuls par symétrie. Le fait d'enlever ces deux ligands n'a donc aucune influence sur la forme et l'énergie de cette orbitale qui reste une orbitale antiliante dans le complexe plan carré (2-37d). La seule orbitale  $d$

qui est modifiée lors du passage de l'octaèdre au plan-carré est l'orbitale antiliante  $z^2$ . En effet, les deux principales interactions antiliantes impliquaient, dans l'octaèdre les ligands situés sur l'axe



z. La suppression de ces ligands entraîne donc une forte déstabilisation de cette orbitale qui demeure toutefois faiblement antiliante en raison des petites interactions avec les quatre ligands situés dans le plan  $xy$  (2-37e). Ces évolutions des orbitales du bloc  $d$  sont illustrées dans la figure 1.9, la symétrie des orbitales du complexe  $ML_4$  plan-carré étant par ailleurs précisée (groupe de symétrie  $D_{4h}$ ). Notons que si les trois orbitales non liantes  $xy, xz$  et  $yz$  sont dégénérées du point de vue de l'énergie, seules deux d'entre elles ( $xz$  et  $yz$ ) sont dégénérées par symétrie (représentation  $e_g$  de dimension 2).

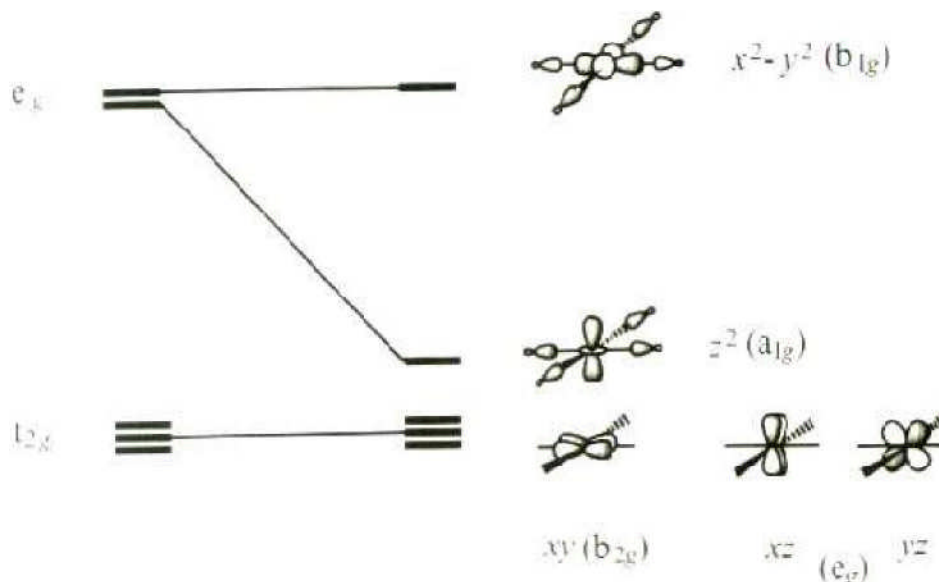
La différence majeure entre les blocs  $d$  des complexes octaédrique et plan-carré concerne le nombre d'orbitales non liantes ou faiblement antiliantes : il y en a trois dans le premier et quatre dans le second.

### IV.1.8 Structure électronique : des complexes $d^8$ à seize électrons :

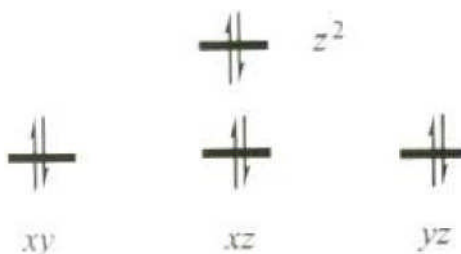
La configuration électronique privilégiée pour un complexe  $ML_4$  plan carré diamagnétique est celle dans laquelle les quatre orbitales du bloc  $d$  basses en énergie sont doublement occupées (2 38). On connaît effectivement un grand nombre de complexes diamagnétiques de configuration électronique  $d^8$ . Parmi les quels  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Pd(k_2-R)(k_2-p, o-dppmo)]$ ,  $[cis-[(dppeO)2Pd]^{2+}]$ ,

$[Ir(CO)(Cl)(PPh_3)_2]$ ,  $[cis-RhCl(CO)Ph_2PCh_2P(O)Ph_2]$  et le catalyseur d'hydrogénation de Wilkinson  $[Rh(Cl)(PPh_3)_3I]$ .

Si l'on tient compte des quatre OM liantes doublement occupées caractérisant les quatre liaisons métal-ligand (non représentées sur la figure 1.9), on obtient pour un complexe  $d^8$  Un nombre total



**FIG. 1.9:** Dérivation des orbitales du bloc  $d$  d'un complexe  $ML_4$  plan-carré à partir des orbitales  $d$  d'un complexe  $ML_6$  octaédrique.



2 – 38

D'électrons égal à seize. Si l'on se reporte à l'analyse qualitative, il est à première vue surprenant que la règle des dix-huit électrons ne soit pas vérifiée dans cette famille de complexes puisque les orbitales liantes, non liantes ainsi que l'orbitale  $z^2$ , légèrement antiliante, sont toutes doublement occupées. Ce "défaut" de deux électrons tient au fait qu'il y a, contrairement aux apparences, un orbital non liant sur le métal qui est vacant. Il ne s'agit pas d'une orbitale du bloc  $d$ , mais de l'orbitale  $p$  du métal dont le plan nodal contient les quatre ligands (2-39). Bien que non liante, elle n'est jamais occupée: il s'agit en effet d'une orbitale de type  $(n + 1)p$  dont l'énergie est très supérieure (plusieurs eV) à celle d'une orbitale  $nd$ .

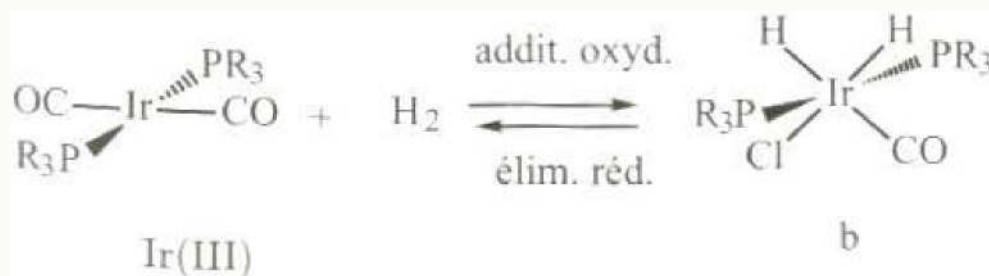
## Chapitre I : spectroscopie électronique

Cette caractéristique de la structure électronique rend ces complexes susceptibles d'effectuer des réactions d'addition qui ont pour conséquence de compléter leur couche électronique à dix-huit électrons en fixant de nouveaux ligands. Par exemple, l'addition d'une molécule de dihydrogène  $H_2$  sur le complexe de Vaska conduit à la formation d'un complexe octaédrique (2-40). Dans ce produit



2 – 39

D'addition, le degré d'oxydation du métal est +3 (complexé<sup>6</sup>). Ce qui. Compte tenu des douze électrons associés aux liaisons, correspond bien à un complexe à dix-huit électrons. Notons finalement que la réaction d'addition s'accompagne d'un changement du degré d'oxydation du métal. Qui passe de +1 dans le réactif ( $d^8$ ) à +3 dans le produit ( $d^6$ ). On dit qu'il s'agit d'une réaction d'addition oxydante puisque le nombre d'oxydation du métal a augmenté. La réaction inverse est une réaction d'élimination réductrice (**Ir(III)** $H$ Ir(I)).



2 – 40

# CHAPITRE II

## METHODOLOGIE

### II-1 Introduction :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques encore. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

### II-2 Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique.

### II-2-1 L'équation de Schrödinger :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde du système.

En 1926, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. 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:

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

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec  $H$  l'hamiltonien du système ; Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ( $F = ma$ ) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$  peuvent s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

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:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien  $H$ . Les fonctions  $\Psi_i$  solutions de l'Equation (3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies  $E_i$ . L'état  $\Psi_{(0)}$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système. A l'Equation (3) de Schrödinger, pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons indépendante du temps, où  $E$  est l'énergie et  $H$  l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:



$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}$$

[1]            [2]            [3]            [4]            [5]

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (4)$$

Où  $\nabla_k^2$  est le Laplacien du  $k$  nième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (5)$$

Le même formalisme est appliqué à  $\nabla_A^2$

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34}$  Js où  $h$  est la constante de Planck;  $\epsilon_0$  est la constante de permittivité du

vide, avec  $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ ;  $m$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron;  $M_A$  est la masse du noyau  $n$ ,  $r_{kA}$  est la distance séparant le  $k$  nième électron du nième noyau;  $r_{kl}$  est la distance séparant le  $k$  nième électron du  $l$  nième;  $R_{AB}$  est la distance séparant les noyaux  $\mu$  et  $\nu$  dont les charges sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ . Les cinq termes de l'Hamiltonien (l'équation (4)) peuvent être interprétés comme suit:

- [1] le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons,
- [2] énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,
- [3] énergie de répulsion électrostatique entre électrons,
- [4] énergie cinétique des noyaux, et finalement
- [5] énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le bohr  $a_0=0.5292\text{Å}$ , l'unité des charges est relative à l'électron,  $e$ , l'unité de masse est la masse de l'électron  $m_e$ ; on obtient alors  $m_e=1$ ,  $e=1$ ,  $\hbar=1$  et  $4\pi\epsilon_0=1$ .

### II-2-2 L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [5].

En d'autres termes, pour une conformation R donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $\varepsilon(R)$  à l'énergie totale E est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r,R)=\psi_R(r). \Phi(R) \quad (6)$$

Où  $\Phi(R)$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\psi_R(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux. En écrivant l'hamiltonien H en unité atomique sous la forme :

$$H=-\frac{1}{2}\sum_{A=1}^N\frac{1}{M_A}\nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N\sum_{B>A}^N\frac{Z_A.Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{2n}\nabla_k^2 + V(r, R) \quad (7)$$

où V(r,R) est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique  $H_e(r; R)$  de la forme :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{2n}\nabla_k^2 + V(r, R) \quad (8)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (9)$$

La fonction d'onde  $\psi_e(r)$  est une fonction propre de l'opérateur électronique  $H_e$  avec la valeur propre  $\varepsilon(R)$ , pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (9) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R)=\varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N\sum_{B>A}^N\frac{Z_A.Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles. Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (9) :

$$\left[ -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^N\frac{1}{M_A}\nabla_{R_A}^2 + U(R)\right]\Phi(R)=E_N\Phi(R) \quad (11)$$

U(R) joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à 3N-6 variables (3N-5 pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la

molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de  $U(R)$  et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (12)$$

On remarque cependant que le dernier terme  $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$  est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction  $\psi_e$ .

### II-2-3 L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique  $\psi_e$  (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre  $\psi$ ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si  $2n$  est le nombre d'électrons ( $2n$  est choisi ici par commodité),  $\psi$  est une fonction à  $(2n) \times 3$  variables que l'on note communément  $\psi(1,2,\dots,2n)$ . L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [6], consiste à découpler les  $2n$  électrons en développant la fonction  $\psi(1,2,\dots,2n)$  en un produit de  $2n$  fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (13)$$

Où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$ . Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Le

spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera  $\alpha(s)$  et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera  $\beta(s)$ .

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (14)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement. Pour un système à 2n électrons la fonction d'onde poly électronique  $\Psi$  la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (15)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (16)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [7] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$  Est le facteur de normalisation ; 2n étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales  $\Phi_i$

doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (17) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

### II-2-4 Hartree fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (12) et de la norme de la fonction d'onde équation (2.17), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Sion se limite à des systèmes à couches fermées ("closedshells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales  $\Phi$ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau").

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (18)$$

Ici  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$  et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(1) + \sum [J_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

Dans l'équation (19) le terme  $h(1)$  est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (20)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux. Le terme  $J_j$  est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (21)$$

Ou  $K_{ij}$  qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante :

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (22)$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (23) \quad I_j = \int \Phi_j(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right] \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (24)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont définies en fonction des orbitales  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Ce qui veut dire que pour déterminer  $F_i(1)$  dans l'équation (19) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales  $\Phi_j$ . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (18) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques  $E_i$  associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

L'équation (2.18) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

### II-2-5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduite à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [7] consiste à construire un jeu limité d'orbitales (OA)  $\chi_\mu$  qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales

moléculaires  $\varphi_i$  (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [8]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de  $m$  orbitales atomiques ( $\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$ ) servant de base au développement des  $m$  orbitales moléculaires  $\varphi_i(\mathbf{r})$  d'un système à couches fermées comportant  $2n$  électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces  $m$  fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{u=1}^m C_{ui} \chi_u \quad (25)$$

Les  $C_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole  $\mu$  correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale  $\chi$ .

Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales  $\varphi_i$  sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est LCAO-MO. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m C_{ui} C_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (26)$$

Où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker et  $S_{\mu\nu}$  est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales  $\chi_\mu$  et  $\chi_\nu$  et s'écrit :

$$S_{uv} = \int \chi_u(\mathbf{r}) \cdot \chi_v(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (27)$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on

minimise l'énergie totale  $\varepsilon$  par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_{\nu} [F_{\nu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\nu\nu}] \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (28)$$

$i = 1, 2, \dots, m$  étant les coefficients des orbitales moléculaires, et  $\mu = 1, 2, \dots, m$  étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{\nu\nu} = H_{\nu\nu} + G_{\nu\nu} \quad (29)$$

$$H = \int \chi_u(1) \cdot H(1) \cdot \chi_v(1) \cdot d\nu_1 \quad (30)$$

$$G_{\nu\nu} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \cdot \left[ \iint \chi_u(1) \chi_v(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(2) \chi_p(2) \cdot d\nu_1 d\nu_2 - \frac{1}{2} \cdot \iint \chi_u(1) \chi_\lambda(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_v(2) \chi_p(2) \cdot d\nu_1 d\nu_2 \right] \quad (31)$$

Et

$$P_{\lambda p} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} \cdot C_{p i} \quad (32)$$

est la matrice de population pour ce système à couches fermées. Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques  $\chi_\mu$  est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre. La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les  $m$  équations à  $m+1$  inconnues (les coefficients  $C_{\mu i}$  et  $\varepsilon_i$  relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$\begin{aligned} (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\ \dots + \dots + \dots + \dots &= \dots \\ (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les  $\varepsilon_i$ ) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-

Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients  $C_{\mu i}$ :

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\ F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (34)$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice  $F_{\mu\nu}$  sont quadratiques dans les  $C_{\mu i}$ . Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales différentielles de Hartree-Fock, le système d'équations (28) est un système d'équations



algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$[F_{uv} - \varepsilon_i \cdot S_{uv}] = 0 \quad (35)$$

Qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE \quad (36)$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du même degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F' C' = C' E' \quad (37)$$

Ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résoluble par les ordinateurs. C est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mm} \end{bmatrix} \quad (38)$$

- Les lignes représentent les coefficients des orbitales atomiques.
- les colonnes représentent les coefficients de l'orbitale moléculaires.

La résolution itérative des équations de Roothaan peut se faire à plusieurs niveaux :

- Soit en calculant rigoureusement l'ensemble  $H_{\mu\nu}$ ,  $S_{\mu\nu}$  et  $G_{\mu\nu}$  par des méthodes numériques appropriées on a dans ce cas une méthode dite ab initio.
- Soit en négligeant un certain nombre d'intégrales, et en paramétrant les intégrales restantes en faisant appel à des données expérimentales. De telles méthodes sont dites semi-empiriques.

### III-1-Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [9]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes

montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

### III-1-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn:

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [10]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe  $v_{ext}$  et la densité électronique  $\rho(r)$ , l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique est:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(r)$$

$$\text{Avec } V_{ext}(r) = -\sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{R_{Ki}}$$

$v_{ext}(r_i)$ : Potentiel externe de l'électron  $i$

$\rho(r)$ : La densité électronique. Elle est égale à  $n$ , le nombre total des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_{\Omega} \rho(r) dr = n$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$$\text{En posant : } V_{ne}(\rho) = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr$$

$$F(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

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

Où  $F[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

### III-1-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0$$

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

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

### III-1-3- Equations de Kohn-Sham et leur résolution :

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

$$\rho_{\text{fictif}}(r) = \rho_0(r)$$

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

$$\sum \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{fictif}}(r) \right] \varphi_i^{ks} = \varepsilon_i \varphi_i^{ks}$$

## Chapitre II : méthodologie

---

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

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

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

La différence de l'énergie cinétique entre le système réel et le système fictif noté  $\Delta T$  est :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{fictif}[\rho]$$

La différence entre l'énergie potentielle non-classique et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charges ponctuelles notée  $\Delta V$  est :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

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

- De l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel  $T_{fictif}[\rho]$

- De l'interaction de coulomb classique entre les électrons ou terme de Hartree  $E_H[\rho]$

avec:

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

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

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

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

Donc :

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + E_H[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

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

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

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + V_{eff}[\rho]$$

Le procédé utilisé pour trouver les solutions aux équations de Kohn-Sham est un processus itératif, sur la variable (k) définissant le nombre de cycle, successif auto-cohérent SCF (*Self Consistent Field*).

Une densité initiale  $\rho_{k=1}$  permet de déterminer  $V_{eff(k=1)}$  avec :

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

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \varphi_i^{ks} = \epsilon_i^{ks} \varphi_i^{ks}$$

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

$$\rho_{k+1}(r) = \sum_{i=1}^n \left| \varphi_i^{ks} \right|^2$$

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

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

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

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

### IV-1- Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) :

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

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

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n \left| \varphi_i^{ks}(r_1, t) \right|^2$$

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

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d r_1 d r_2 + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + V_{xc}(r_1, t)$$

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

Dans cette théorie (TDDFT) on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle ci dépend alors de la fonction  $\chi$  qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

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

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 :

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

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

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{eff}$$

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 :  $\delta V_{ext}(r_1, \omega)$

Tel que :  $\delta V_{eff} \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega) \delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \delta_{ext}(r_1, \omega) + \delta_{xc}(r_1, \omega)$

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 :

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

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

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

Dans le cas de l'ADF, les auteurs utilisant l'approximation locale de la densité adiabatique (ALDA) pour évaluer le noyau  $f_{xc}$ , qui n'est autre que la densité de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation du LDA.

### V-1- Les fonction de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de  $x, y, z$  multiplié par  $\exp(-\zeta r)$  où  $\zeta$  est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de  $x, y, z$  multiplié par  $\exp(-\alpha r^2)$ ,  $\alpha$  étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes par contre ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec  $r$ ). Par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées.

Il y a bon nombre de différentes bases de gaussiens possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al. La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros



de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G\*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G\* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G\*\* ou 6-31G(d;p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

### V.2. Classification des bases :

#### V.2.1. Base minimale/STO-nG

Une base minimale comprend le plus petit nombre de fonctions possibles permettant la description de tous les électrons des atomes neutres. Ainsi, l'atome d'hydrogène est décrit par une fonction représentant l'orbitale 1s, le lithium avec 1s et 2s, le carbone avec 1s, 2s et un ensemble de fonctions 2p ( $2p_x, 2p_y$  et  $2p_z$ ).

Les bases minimales les plus utilisées sont celles développées par le groupe de John Pople [12]. Elles sont nommées STO-nG, où n représente le nombre de gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO) :

$$\varphi_{STO-nG} = \sum_i^n a_i \chi_i$$

Comme les fonctions de type Slater décrivent les orbitales de la manière la plus précise mais présentent l'inconvénient de ne pas être simples à multiplier afin d'obtenir des intégrales bi-électroniques, on les approxime grâce à un nombre n de gaussiennes.

Les bases minimales permettent de décrire correctement des atomes neutres. Par contre, lorsque plusieurs atomes sont liés d'une certaine manière les uns aux autres afin de former une molécule, les densités électroniques des atomes sont modifiées à cause des interactions avec les autres.

Prenons l'exemple de la molécule de fluorure d'hydrogène (HF). Le fluor est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène. Ainsi, le nuage électronique de l'atome H va être modifié par la présence de F. La densité électronique du fluor va augmenter et s'étendre à cause de la présence

de l'hydrogène, alors que celle de ce dernier va décroître et se contracter. La description de la molécule n'est donc pas possible avec une base minimale. Il est donc nécessaire d'aller plus loin.

### V.2.2 Base double, triple et quadruple zeta :

Une manière d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler le nombre d'orbitales, et ainsi obtenir une base Double Zeta (DZ). Pour l'hydrogène, cette base contiendra deux orbitales 1s et 1s', avec des exposants différents. Pour l'atome de fluor, il y aura quatre orbitales s (1s, 1s', 2s et 2s') et deux jeux d'orbitales p.

Ainsi, cet ensemble d'orbitales permettra au nuage électronique des atomes de se contracter/décontracter par rapport à une base minimale.

De la même manière que DZ, il existe des bases Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) et Quintuple Zeta (5Z).

Ces bases ont été par la suite améliorées par Dunning et al. Qui ont créé les bases dites corrélation consistant, qui sont obtenues en ajoutant des couches de fonctions à un ensemble de fonctions Hartree-Fock

### V.2.3. Base du groupe de John Pople :

Pour une base DZ, le doublement des orbitales de cœur (1s et 1s' pour l'atome de fluor) n'est pas nécessaire car elles sont tellement internes qu'elles ne participent pas à la liaison chimique, et ainsi ne sont pas déformées. De plus, plus le nombre de fonctions de base est grand, plus l'effort numérique est important.

Le groupe de John Pople a présenté un intermédiaire entre les bases minimales et les bases VXZ (avec X=D,T,Q,5) : les bases à valence séparée (split valence basis set). Elles sont Double Zeta uniquement pour les orbitales de valence.

Un exemple est la base de Pople 6-31G. Dans cet ensemble, pour les atomes du lithium (Li) au néon (Ne), il y a une seule orbitale 1s (décrite par une contraction de six gaussiennes primitives). Les orbitales 2s et 2p sont séparées d'une telle manière que les plus contractées sont décrites par la contraction de trois gaussiennes, et les plus diffuses par une fonction gaussienne. Une telle base s'écrit aussi sous la forme (10s4p) / [3s2p], avec les primitives à gauche de la barre oblique, et les contractées à droite.

L'écriture générale de ces bases est X-YZG, avec X le nombre de gaussiennes primitives comprenant chaque fonction de base d'orbitale atomique de cœur, Y et Z indiquent que les

orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions. La première est composée d'une combinaison linéaire de  $Y$  fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de  $Z$  fonctions gaussiennes primitives.

### V.2.4. Fonctions de polarisation

Soit un atome d'hydrogène placé dans un environnement moléculaire qui le polarise dans une certaine direction. L'utilisation de bases comme DZ ne permettra pas de décrire cette Déformation, car les orbitales  $s$  ont une symétrie sphérique. Par contre, si on ajoute une fonction de type  $p$  à l'atome d'hydrogène, la polarisation peut être décrite, car le mélange d'une orbitale  $p$  à une orbitale  $s$  brise la symétrie. Ce type de fonction rajoutée possédant un moment angulaire plus élevé est appelé fonction de polarisation. Les fonctions de polarisation sont des orbitales  $p$  pour l'atome d'hydrogène, des orbitales  $d$  pour les atomes du lithium au néon, et des orbitales  $f$  pour les métaux de transition.

Les fonctions de polarisation sont libellées par le symbole étoile (\*). Par exemple, la base 6-31G\* (ou 6-31G(d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation 6-31G\*\* (ou 6-31G(d,p)) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, hydrogène compris.

### V.2.5. Fonctions diffuses:

Pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est très faiblement lié au noyau par la force de Coulomb), il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c'est-à-dire des orbitales très diffuses. En général, les fonctions diffuses sont incluses par une fonction  $s$  et un jeu de fonctions  $p$  sur tous les atomes. Pour les bases de Pople, l'ajout de fonctions diffuses est représenté par le symbole +. Par exemple, la base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajoutées des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G signifie que des diffuses sont comprises pour tous les atomes.

# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III- 1) Etude théorique de la spectroscopie électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>]

#### III-1-1) Etude géométrique :

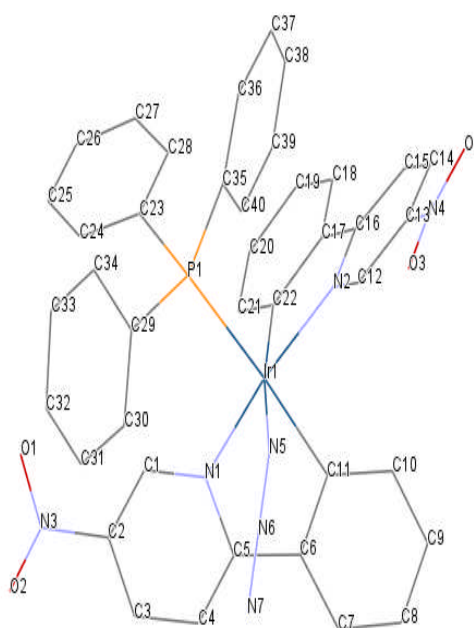
**tableau 1** : paramètre géométrique calculés et expérimentaux de [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>]  
(les distances en Å, les angles en degré)

Distances	B3LYP	PBEO	Expérience
Ir1-C22	2.034	2.012	1.995(5)
Ir1-P1	2.533	2.448	2.406(1)
Ir1-N2	2.072	2.046	2.041(3)
Ir1-N1	2.093	2.063	2.071(3)
Ir1-C11	2.043	2.028	2.061(4)
Ir1-N5	2.211	2.182	2.187(4)
N3-O1	1.225	1.214	1.208(6)
N3-O2	1.224	1.214	1.212(6)
N3-C2	1.466	1.457	1.463(6)
C13-N4	1.465	1.456	1.479(8)
N4-O4	1.225	1.215	1.229(7)
N4-O3	1.224	1.213	1.209(7)

Angles	B3LYP	PBEO	Expérience
N1-Ir1-P1	97.4	97.3	99.0(1)
N1-Ir1-C11	79.5	79.7	79.4(1)
N1-Ir1-N5	95.2	94.8	93.3(1)
C11-Ir1-N5	87.9	87.4	87.1(1)
C11-Ir1-N2	92.3	92.1	91.4(1)
N5-Ir1-N2	89.0	89.2	92.7(1)
N5-Ir1-C22	168.9	169.3	171.4(2)
N1-Ir1-N2	170.5	170.7	168.7(1)
N5-Ir1-P1	85.3	85.9	88.1(1)
P1-Ir1-N2	91.2	91.2	90.8(1)
C22-Ir1-P1	96.4	96.3	95.7(1)
N1-Ir1-C22	95.3	95.1	93.7(2)

C11-Ir1-P1	172.3	172.5	174.8(1)
O4-N4-O3	125.0	125.2	126.2(5)
O4-N4-C13	117.2	117.0	114.6(5)
O3-N4-C13	117.7	117.6	119.1(5)
O2-N3-O1	125.0	125.2	124.0(5)
O2-N3-C2	117.1	117.0	119.2(4)
O1-N3-C2	117.8	117.6	116.8(4)

Les calculs d'optimisation de la complexe cyclométalant [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>] a été réalisé avec logiciel gaussian 09 au niveau DFT/ (B3LYP et BPE0) avec la base 6-31G\*. En premier temps nous avons étudié la différence entre les paramètres géométriques expérimentaux et théoriques avec les deux fonctionnelles B3LYP et BPE0. On remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux méthodes de calcul et les valeurs expérimentales. On remarque aussi que la fonctionnelle PBE0 donne des résultats très proches avec l'expérience.



**Figure 1** : la structure géométrique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>]

### III-1-2) Etude orbitale :

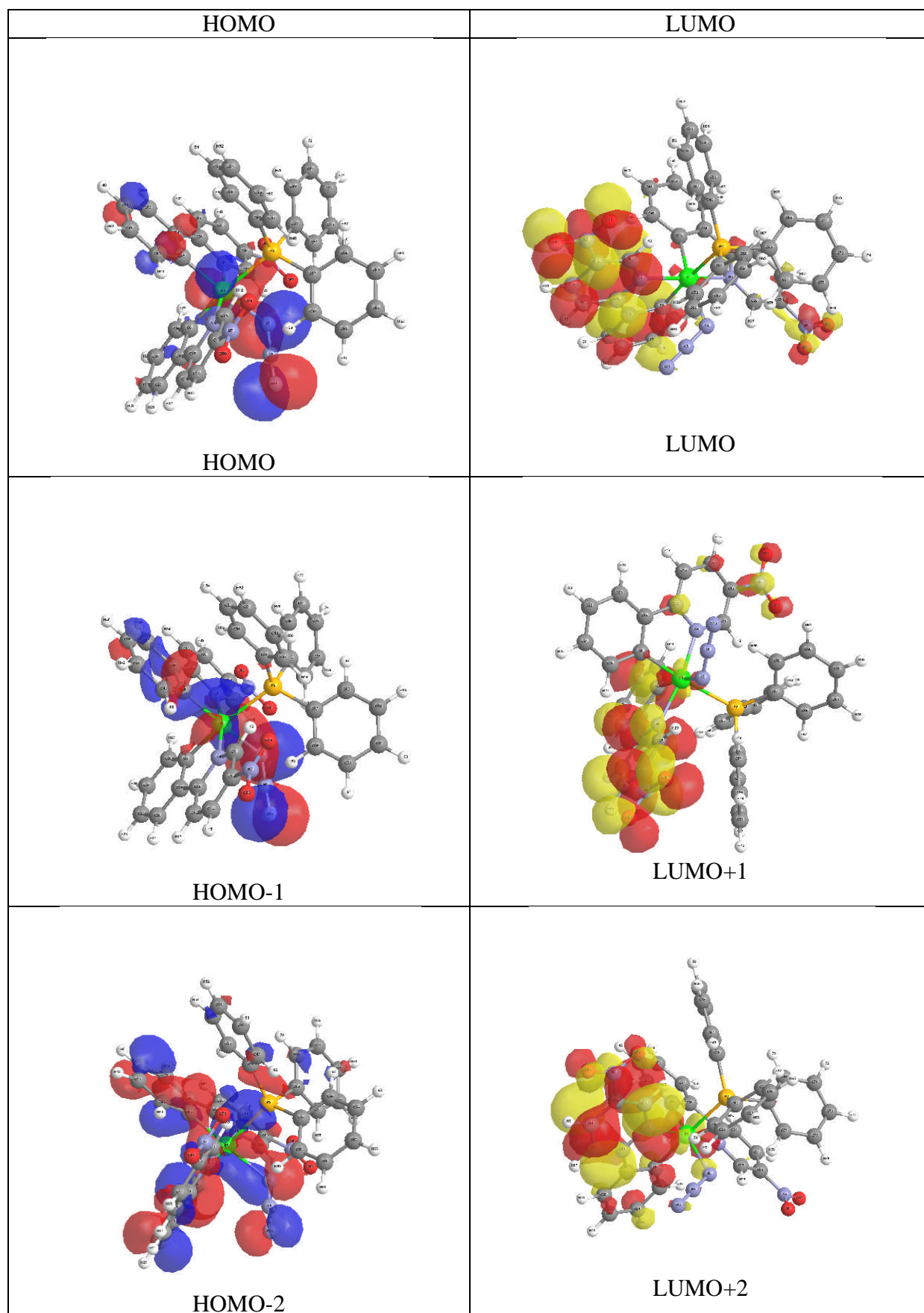
**Tableau 2** : les énergies HOMO et LUMO du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>]

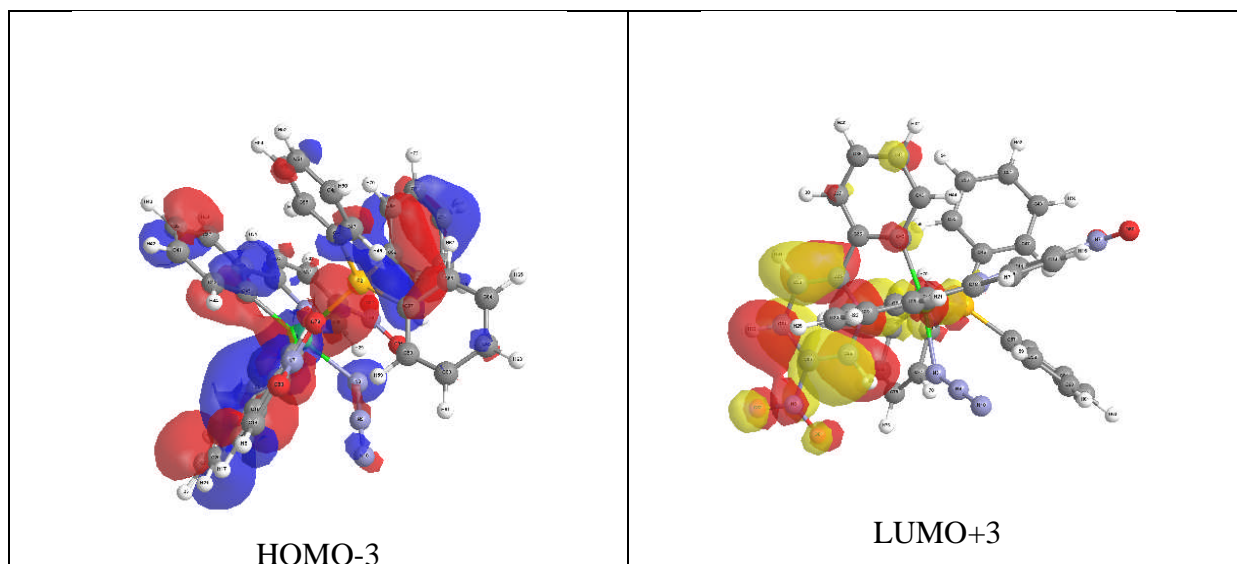
	Orbitales	Energie (eV)
<b>B3LYP</b>		
LUMO+5	$\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(Ph_{py})$	-1,166552
LUMO+4	$\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(Ph_{py})$	-1,342610
LUMO+3	$\pi^*(Ph_{py})$	-1,897178

LUMO+2	$\pi^*(Ph_{py})$	-2,038678
LUMO+1	$\pi^*(NO_2)$	-2,901007
LUMO	$\pi^*(NO_2)$	-2,953525
HOMO	$d(Ir) + \pi(ph)$	-5,058871
HOMO-1	$d(Ir) + \pi(ph)$	-5,668406
HOMO-2	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,053175
HOMO-3	$\pi(ph)$	-6,549511
HOMO-4	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,653459
HOMO-5	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,705705
HOMO-6	$d(Ir) + \pi(phe)$	-6,833870
HOMO-7	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,957682
HOMO-8	$d(Ir)$	-7,027071
HOMO-9	$\pi(Ph) + \pi(Ph_{py})$	-7,094229
<b>PBE0</b>		
LUMO+5	$\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$	-0,994032
LUMO+4	$\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$	-1,157572
LUMO+3	$\pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	-1,735270
LUMO+2	$\pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	-1,881668
LUMO+1	$\pi^*(NO_2)$	-2,747807
LUMO	$\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	-2,803862
HOMO	$d(Ir) + \pi(N_3)$	-5,270031
HOMO-1	$d(Ir) + \pi(N_3)$	-5,894261
HOMO-2	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,275493
HOMO-3	$\pi(ph)$	-6,782169
HOMO-4	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,908158
HOMO-5	$d(Ir) + \pi(ph)$	-6,943260
HOMO-6	$d(Ir) + \pi(ph) + \pi(ph_{py})$	-7,086664
HOMO-7	$d(Ir) + \pi(ph)$	-7,207755
HOMO-8	$d(Ir)$	-7,288301
HOMO-9	$\pi(ph) + \pi(ph_{py})$	-7,355785

Ce tableau caractérise l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0. Le gap énergétique entre HOMO-LUMO égale à 2,105346 eV. On remarque que les 7 premières orbitales occupées (HOMO-HOMO-7) obtenues avec B3LYP sont centrées sur le métal et délocalisées sur les ligands phényles sauf l'orbitale HOMO-3 qui est délocalisée que sur le ligand phényle. On remarque la même chose pour la 2<sup>ème</sup> fonctionnelle sauf les trois orbital HOMO-1 et HOMO-2 sont centrées sur le métal et délocalisées sur l'azote N<sub>3</sub> est l'orbitale HOMO-6 centrées sur le métal et délocalisées sur le phényle pyridine.

Les orbitales HOMO est LUMO :





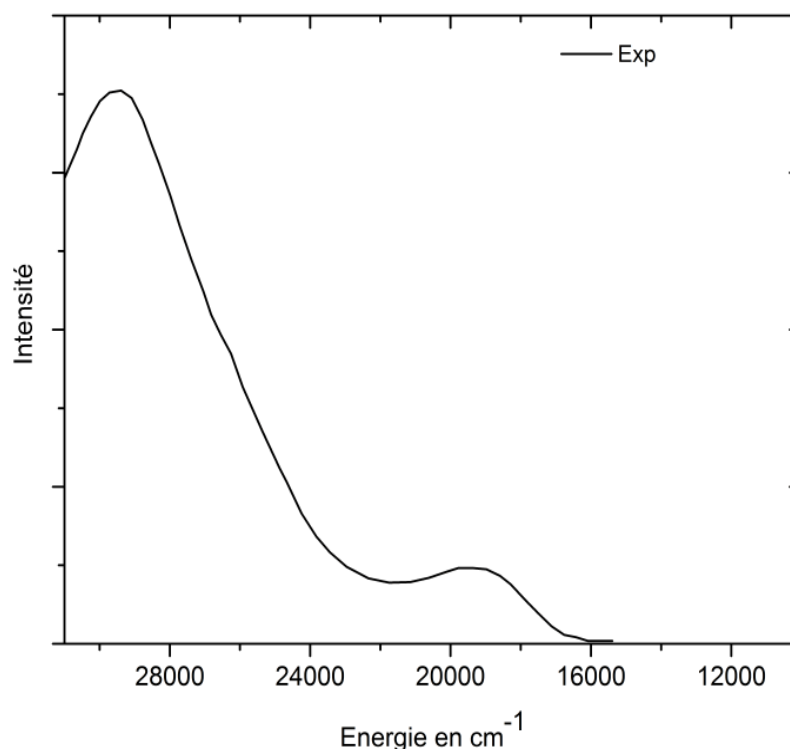
### III-1-3) Etude théorique du spectre d'absorption du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>]:

#### III-1-3.a) Etude TD-DFT /B3LYP:

Afin d'étudier le spectre d'absorption électronique de complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>], les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondant les plus bas et leurs forces d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT/B3LYP

Le spectre d'absorption expérimental du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N<sub>3</sub>] commence à 16000 cm<sup>-1</sup>(figure 2), il comporte deux bandes, la première est d'une intensité faible elle est observée vers 19000 cm<sup>-1</sup>, la deuxième est plus intense, elle est observée vers 29000 cm<sup>-1</sup>





**Figure 2** : le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe  $[\text{Ir}(\text{5NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$

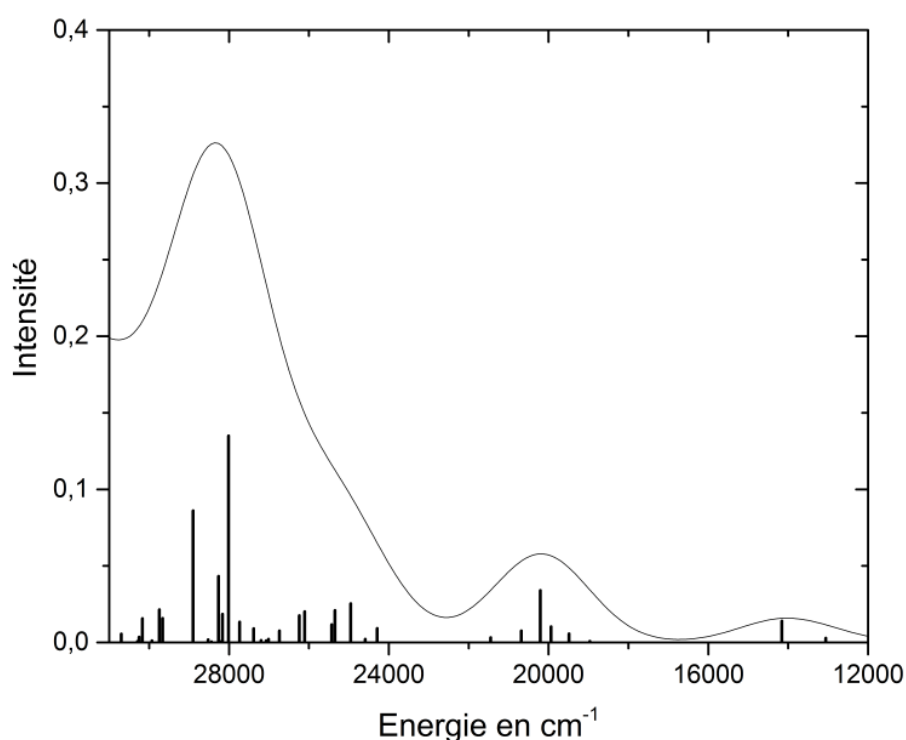
**Tableau3** : les énergies des transitions verticales ( $\text{cm}^{-1}$  et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe  $[\text{Ir}(\text{5NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$  et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT /B3LYP.

Etat	Excitation	Caractère	Energie ( $\text{Cm}^{-1}$ )	Energie (eV)	f
$S_1$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$	MLCT/LLCT	13060	1,618	0.0028
$S_2$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$	MLCT/LLCT	14160	1,755	0.014
$S_3$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$	MLCT/LLCT	18970	2,351	0.0008
$S_4$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$	MLCT/LLCT	19480	2,415	0.0057
$S_5$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ $d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{Ph}_{\text{py}})$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	19940	2,471	0.0103
$S_6$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ $d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{Ph}_{\text{py}})$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	20210	2,505	0.034
$S_7$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$	MLCT/LLCT	20680	2,564	0.0076
$S_8$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{Ph}_{\text{py}})$	MLCT/LLCT	21450	2,659	0.0032
$S_9$	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ $\pi(\text{ph}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$	MLCT/LLCT LLCT	24290	3,011	0.0092

$S_{10}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $\pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT LLCT	24590	3,048	0.0022
$S_{11}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $\pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT LLCT	24950	3,093	0.0253
$S_{12}$	$\pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	LLCT MLCT/LLCT	25350	3,142	0.0209
$S_{13}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	25430	3,152	0.0117
$S_{14}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	26170	3,236	0.0201
$S_{15}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	26240	3,253	0.0175
$S_{16}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow$ $\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow$ $\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	26740	3,315	0.0076
$S_{17}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	27010	3,349	0.0021
$S_{18}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	27070	3,356	0.0011
$S_{19}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	27200	3,372	0.0014
$S_{20}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow$ $\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow$ $\pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	27380	3,394	0.0091
$S_{21}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	27740	3,438	0.0133
$S_{22}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	28010	3,472	0.1349
$S_{23}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $d(Ir) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT MLCT	28160	3,491	0.0184
$S_{24}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT	28230	3,499	0.0006
$S_{25}$	$d(Ir) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT MLCT/LLCT	28260	3,504	0.0432
$S_{26}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT	28440	3,525	0.0005
$S_{27}$	$\pi(ph) + \pi(ph_{py}) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	LLCT	28520	3,536	0.0018
$S_{28}$	$d(Ir) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT	28900	3,583	0.086

Le spectre d'absorption électronique du complexe  $[Ir(5NO_2ppy)_2(PPh_3)N_3]$  a été étudié entre  $11000\text{cm}^{-1}$  et  $31000\text{cm}^{-1}$  (figure 3). Deux états excités singulets ont été calculés entre

12000 $\text{cm}^{-1}$  et 16000  $\text{cm}^{-1}$ . Le premier a été calculé à 13060  $\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0028$ ) et le deuxième état a été calculé 14160 $\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.014$ ). Ces deux états contribuent ensemble à la formation de la bande faible qui apparaît vers 14000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le domaine énergétique compris entre 16000-24000 $\text{cm}^{-1}$ , six états excités singulets ont été calculés. L'état le plus intense dans ce domaine a été calculé à 20210  $\text{cm}^{-1}$  avec une force oscillateur de 0.034. L'ensemble de ces états contribuent à la formation de la bande moyennement intense qui apparaît vers 20000  $\text{cm}^{-1}$ . Tous ces états possèdent un caractère mixte MLCT/LLCT transition électronique métal vers le ligand et transition électronique ligand vers ligand respectivement (tableau 3)



**Figure 3 :** Le spectre d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir}(5\text{NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$  au niveau TD-DFT/B3LYP.

Le dernier domaine énergétique du spectre est compris entre 24000  $\text{cm}^{-1}$  et 31000 $\text{cm}^{-1}$ . Ce domaine est caractérisé par l'existence des états excités avec des forces d'oscillateurs significatives. L'état excité calculé à 26010 $\text{cm}^{-1}$  est le plus intense avec une force d'oscillateur de 0.1349 il possède un caractère mixte MLCT/LLCT, tous les états excités appartenant à ce domaine possède un caractère MLCT/LLCT sauf les trois états calculés à 28260 $\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0432$ ), 28520  $\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0018$ ) et 28900 $\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.086$ ) qui possèdent des caractères purs MLCT,LLCT et MLCT respectivement. L'ensemble de ces états excités contribuent à la formation de la bande intense qui apparaît vers 28000 $\text{cm}^{-1}$ .

### III-1-3.b) Etude TD-DFT /PBE0:

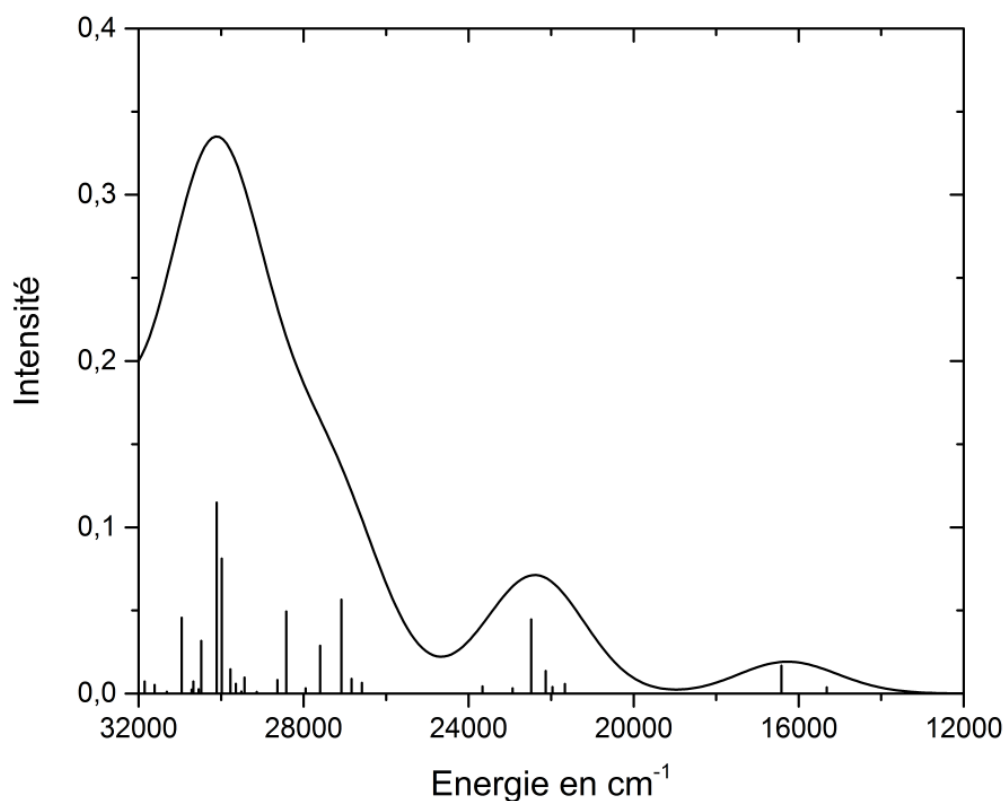
Nous avons étudié les 28 états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] au niveau Td-DFT/PBE0. Les Résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

Etat	Excitation	Caractère	Energies (Cm <sup>-1</sup> )	Energies (eV)	f
S <sub>1</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	15320.	1,899	0.0037
S <sub>2</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	16420	2,035	0.0167
S <sub>3</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	21670	2,686	0.0058
S <sub>4</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	21970	2,723	0.004
S <sub>5</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	22130	2,744	0.0136
S <sub>6</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	22480	2,787	0.0446
S <sub>7</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	22930	2,843	0.0032
S <sub>8</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	23670	2,934	0.0043
S <sub>9</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$ $\pi(phe) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT LLCT	26590	3,296	0.0064
S <sub>10</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $\pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT LLCT	26840	3,327	0.0088
S <sub>11</sub>	$\pi(phe) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	LLCT MLCT/LLCT	27090	3,358	0.0565
S <sub>12</sub>	$\pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	LLCT MLCT/LLCT	27600	3,422	0.0288
S <sub>13</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	27950	3,465	0.0032
S <sub>14</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	28420	3,523	0.0494
S <sub>15</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	28640	3,550	0.0082
S <sub>16</sub>	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	29140	3,612	0.001
S <sub>17</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$ $d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	29430	3,649	0.0096
S <sub>18</sub>	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	29510	3,658	0.0012

$S_{19}$	$d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$ $d(Ir) + \pi(N_3) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	29640	3,675	0.0059
$S_{20}$	$d(Ir) + \pi(ph_{py}) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	29770	3,691	0.0146
$S_{21}$	$d(Ir) + \pi(ph_{py}) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	29990	3,717	0.0811
$S_{22}$	$d(Ir) + \pi(ph_{py}) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	30110	3,732	0.1149
$S_{23}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT	30480	3,779	0.0317
$S_{24}$	$d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(ph) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	30550	3,787	0.0026
$S_{25}$	$d(Ir) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	30670	3,802	0.0073
$S_{26}$	$d(Ir) + \pi(phe) \rightarrow \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	MLCT/LLCT	30720	3,808	0.0024
$S_{27}$	$d(Ir) \rightarrow \pi^*(NO_2)$	MLCT	30960	3,838	0.0456
$S_{28}$	$\pi(ph_{py}) \rightarrow \pi^*(NO_2) + \pi^*(ph) + \pi^*(ph_{py})$	LLCT	31310	3,882	0.0011

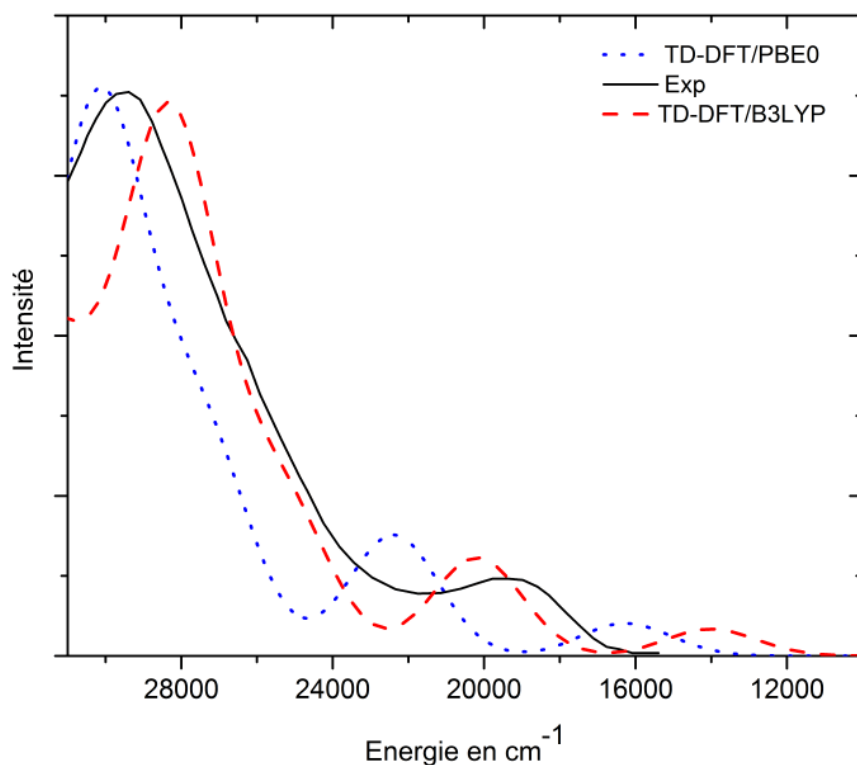
Les deux premiers états excités singulets ont été calculés à  $15320 \text{ cm}^{-1}$  (0.0037) et  $16420 \text{ cm}^{-1}$  (0.0167). Ils possèdent tous les deux un caractère mixte MLCT/LLCT. Ces deux états contribuent à l'apparition de la première bande faible qui apparaît vers  $16350 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 4). La deuxième bande moyennement intense se trouve vers  $22000 \text{ cm}^{-1}$ . Six états singulets contribuent à la formation de cette bande. Il est été calculé entre  $21670$  et  $23670 \text{ cm}^{-1}$ . L'état le plus intense dans ce domaine a été calculé à  $22480 \text{ cm}^{-1}$  avec une force d'oscillateur ( $f=0.0446$ ). Le dernier domaine énergétique compris entre  $26000 \text{ cm}^{-1}$  et  $32000 \text{ cm}^{-1}$  contient plusieurs états avec des forces d'oscillateur significatives. L'état excité calculé à  $30110 \text{ cm}^{-1}$  de caractère mixte MLCT/LLCT possède la plus grande force d'oscillateur de tous les 28 états excités singulets, elle est de  $f=0.1149$ .



**Figure 4** : Le spectre d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir}(\text{5NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)_3]$  au niveau TD-DFT/PBE0.

### III-1-3.c) Etude comparative entre les résultats obtenus et l'expérience :

On remarque sur la figure 5 que les deux spectres obtenus avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0 débutent plus bas que le spectre expérimental. Celui calculé avec la fonctionnelle B3LYP débute à  $11000\text{cm}^{-1}$  et celui obtenu avec PBE0 débute à  $12600\text{cm}^{-1}$  alors que le spectre expérimental commence à  $16000\text{cm}^{-1}$ . On remarque aussi qu'entre  $12000\text{cm}^{-1}$  et  $24000\text{cm}^{-1}$  les deux spectres théoriques comportent deux bandes d'une intensité faible tandis que le spectre expérimental comporte une seule bande faible dans ce domaine énergétique. Dans la dernière partie des spectres les résultats sont satisfaisants, les deux spectres théoriques reproduisent bien le spectre expérimental.



**Figure 5** : Les spectres d'absorption électronique théorique (B3LYP et PBE0) et expérimental du complexe  $[\text{Ir}(\text{5NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$

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

#### III-2-1) Etude géométrique :

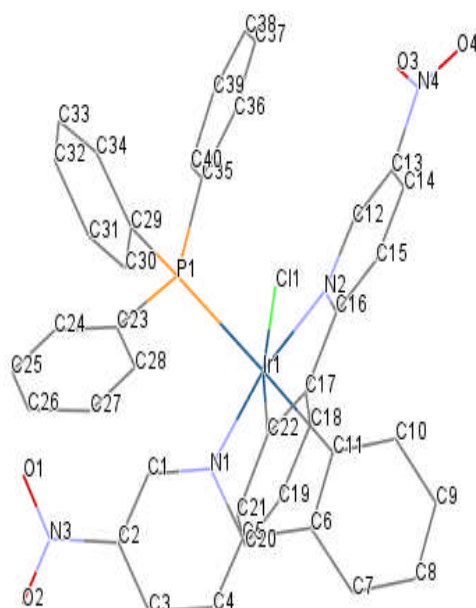
**tableau 5** : Les paramètres géométriques calculés et expérimentaux de  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  (les distances en Å, les angles en degré °)

Distance	B3LYP	PBE0	Expérience
Ir1-C22	2.021	2.00	2.024(6)
Ir1-P1	2.54	2.46	2.428(2)
Ir1-N2	2.08	2.056	2.047(5)
Ir1-N1	2.08	2.06	2.053(5)
Ir1-C11	2.04	2.02	2.064(7)
Ir1-Cl	2.53	2.480	2.505(2)
N3-O1	1.22	1.21	1.195(8)
N3-O2	1.22	1.21	1.225(8)
N3-C2	1.46	1.45	1.467(8)
C13-N4	1.46	1.45	1.562(9)
N4-O4	1.22	1.21	1.25(1)
N4-O3	1.22	1.21	1.08(1)
Angles	B3LYP	PBE0	Expérience

N1-Ir1-P1	97.9	97.9	97.4(1)
N1-Ir1-C11	79.5	79.8	79.7(2)
N1-Ir1-Cl	90.5	90.85	94.7(1)
C11-Ir1-Cl	86.1	86.0	87.0(2)
C11-Ir1-N2	92.2	92.3	92.9(2)
Cl-Ir1-N2	93.5	93.5	92.1(2)
Cl-Ir1-C22	172.2	172.2	170.8(2)
N1-Ir1-N2	170.5	170.9	169.7(2)
Cl-Ir1-P1	88.7	88.9	90.00(5)
P1-Ir1-N2	90.5	90.1	90.4(2)
C22-Ir1-P1	95.3	95.5	95.2(2)
N1-Ir1-C22	95.3	94.9	92.1(2)
C11-Ir1-P1	174.3	174.5	175.6(2)
O4-N4-O3	125.0	125.2	132(1)
O4-N4-C13	117.1	116.9	109.0(8)
O3-N4-C13	117.8	117.7	118.6(9)
O2-N3-O1	124.9	125.2	122.8(7)
O2-N3-C2	117.1	117.0	116.4(6)
O1-N3-C2	117.8	117.6	120.8(6)

Les calculs d'optimisation de géométries du complexe cyclométalant  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  a été réalisé avec logiciel gaussian 09 au niveau DFT/(B3LYP et BPE0) avec la base de calcul 6-31G\*. On remarque que les paramètres géométriques (les distances et les angles) calculés sont très proches aux résultats expérimentaux. Les distances des liaisons Ir-N1 et Ir-N2 sont égales à 2.083 et 2.089 Å respectivement avec la fonctionnelle B3LYP et de 2.060 et 2.056 Å respectivement avec la fonctionnelle PBE0. Donc c'est cette dernière qui donne des résultats proches à l'expérience. Pour les distances Ir-C11 et Ir-C22 c'est plutôt la fonctionnelle PBE0 qui donne des bons résultats. Les autres paramètres géométriques sont présentés sur le tableau 5.





**Figure 6** : la structure géométrique du complexe  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

### III-2-2) Etude orbitale :

**Tableau 6** : les énergies HOMO et LUMO du complexe  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

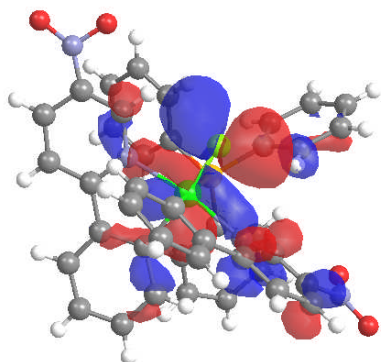
Cl	orbitales	Energie (eV)
<b>B3LYP</b>		
LUMO+5	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-1,00137
LUMO+4	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-1,17607
LUMO+3	$d(\text{Ir}) + \pi^*(Ph_{py})$	-1,99323
LUMO+2	$d(\text{Ir}) + \pi^*(Ph_{py})$	-2,07922
LUMO+1	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-2,74236
LUMO	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-2,92495
HOMO	$d(\text{Ir}) + \pi(Ph_{py}) + \pi(\text{Cl})$	-4,04089
HOMO-1	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{Cl})$	-4,69995
HOMO-2	$\pi(\text{Ph})$	-6,34488
HOMO-3	$\pi(\text{Ph})$	-6,39250
HOMO-4	$d(\text{Ir}) + \pi(Ph_{py}) + \pi(\text{Ph})$	-6,72094
HOMO-5	$\pi(Ph_{py}) + \pi(\text{Ph})$	-6,76094
HOMO-6	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{Ph})$	-6,80257
HOMO-7	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{Ph})$	-7,04884
HOMO-8	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{Ph})$	-7,10353
HOMO-9	$d(\text{Ir}) + \pi(\text{Ph})$	-7,21347
<b>PBEO</b>		
LUMO+5	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-0.86505
LUMO+4	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-0.99321

LUMO+3	$\pi^*(Ph_{py})$	-1.84302
LUMO+2	$\pi^*(Ph_{py})$	-1.94398
LUMO+1	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-2.61637
LUMO	$\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	-2.82209
HOMO	$d(Ir) + \pi(Cl) + \pi(Ph)$	-4.16416
HOMO-1	$d(Ir) + \pi(Cl)$	-4.88254
HOMO-2	$\pi(Ph) + \pi(p)$	-6.56719
HOMO-3	$\pi(Ph) + \pi(p) + \pi(Cl)$	-6.60066
HOMO-4	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph)$	-6.97428
HOMO-5	$\pi(Cl) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph)$	-7.02952
HOMO-6	$d(Ir) + \pi(Ph)$	-7.13238
HOMO-7	$d(Ir) + \pi(Ph)$	-7.28639
HOMO-8	$d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl)$	-7.34653
HOMO-9	$\pi(Ph) + \pi(Cl)$	-7.46136

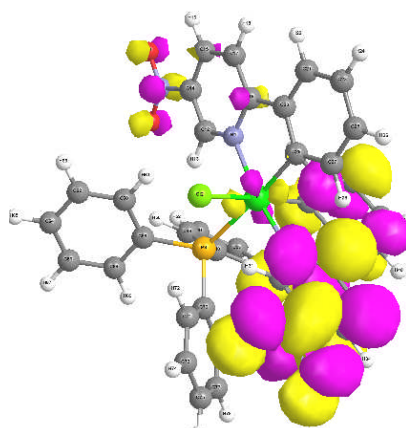
Ce tableau caractérise l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0. Le gap énergétique entre HOMO-LUMO est égale à 1.34207 eV. On remarque que les orbitales occupées HOMO et HOMO-1 sont centrées sur le métal et sur le chlore. Les autres orbitales HOMO sont généralement centrées sur le métal et délocalisées sur les ligands phényle-pyridine sauf l'orbitale HOMO-5, elle est délocalisée que sur les ligands. Avec la fonctionnelle B3LYP, les orbitales occupées (HOMO) sont généralement centrées sur le métal et délocalisées sur les ligands phényles (py) sauf les orbitales (HOMO-2, HOMO-3, HOMO-5) qui sont délocalisées que sur le ligand phényle (py).

Les orbitales HOMO et LUMO du complexe  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ :

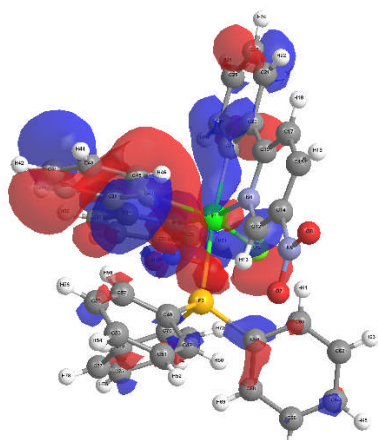
HOMO



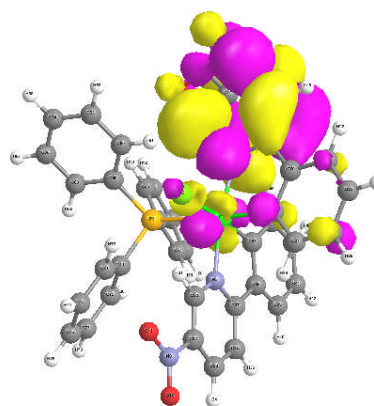
LUMO



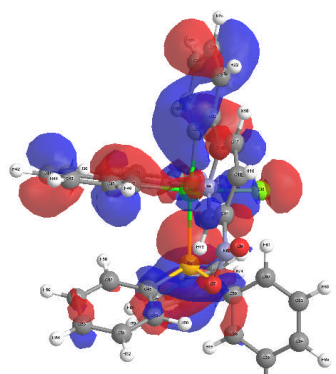
HOMO-1



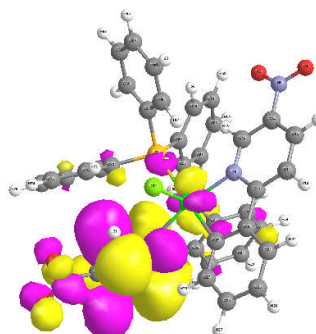
LUMO+1



HOMO-2



LUMO+2

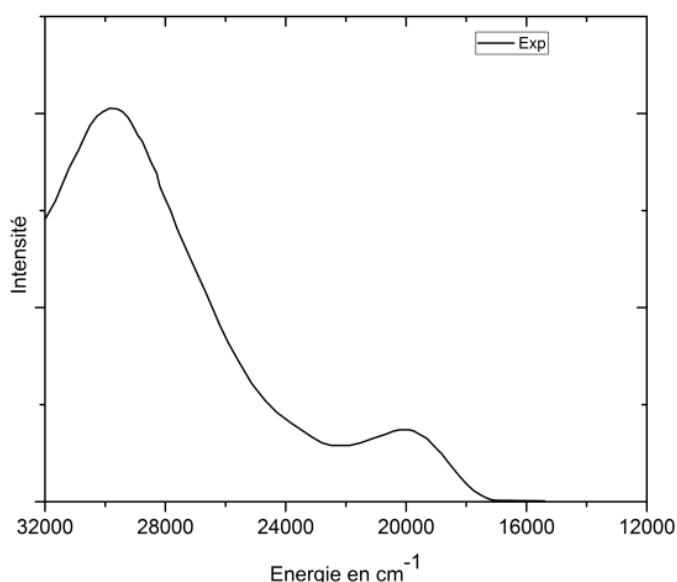


LUMO+3

#### III-2-3) Etude de du spectre d'absorption du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] :

##### III-2-3.a) Etude de spectre expérimental du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] :

Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl] commence à 16000cm<sup>-1</sup> jusqu'à 32000cm<sup>-1</sup>. Il comporte deux bandes, la première bande est faible, elle apparait vers 20000cm<sup>-1</sup>, la deuxième bande est intense elle apparait vers 29000cm<sup>-1</sup> (figure 6).



**Figure 7** : le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl]

##### III-2-3.b) Etude théorique de spectre d'absorption par la fonctionnelle TD-DFT/B3LYP :

Nous avons étudié les 30 états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] au niveau Td-DFT/B3LYP. Les Résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.

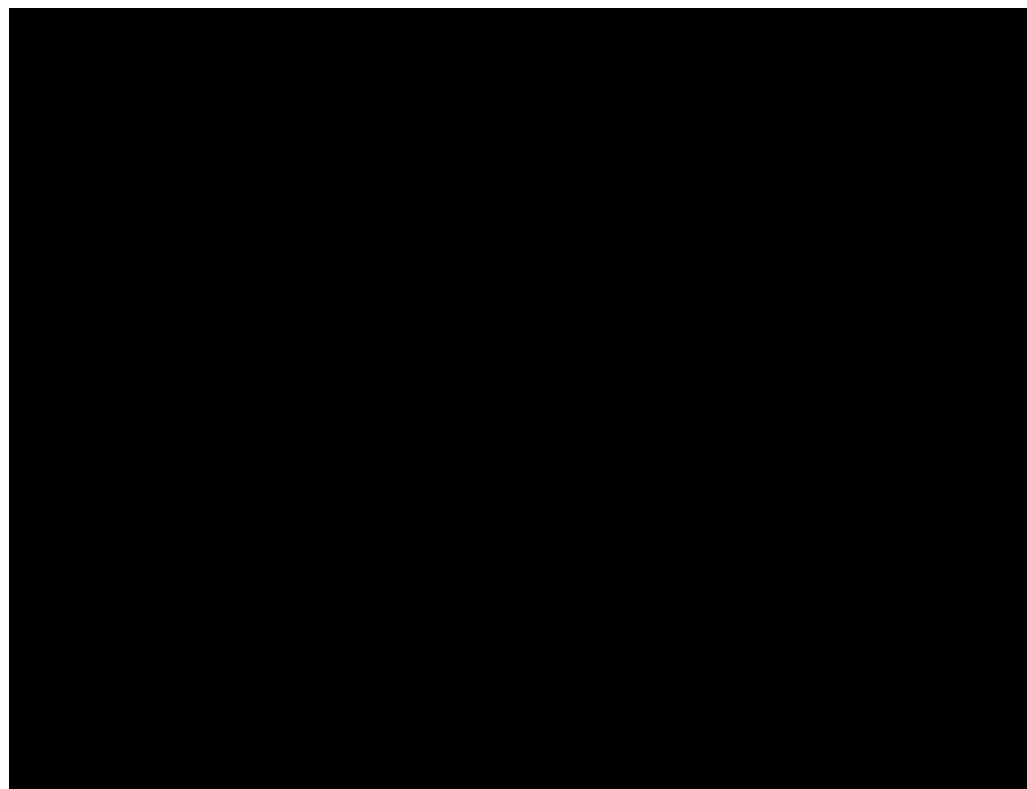
**Tableau 7** : les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl ] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	Excitation	Caractère	Energie (Cm <sup>-1</sup> )	Energie (eV)	f
S <sub>1</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	17320	2,148	0.0223
S <sub>2</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	18190	2,255	0.0236
S <sub>3</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	20100	2,492	0.0091
S <sub>4</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	20530	2,546	0.0016
S <sub>5</sub>	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	22010	2,729	0.0218
S <sub>6</sub>	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	22680	2,812	0.0004
S <sub>7</sub>	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Cl) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$	LLCT MLCT/LLCT	23940	2,969	0.0141
S <sub>8</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Cl) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$ $\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT LLCT	24250	3,007	0.0037
S <sub>9</sub>	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	24570	3,047	0.0256
S <sub>10</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Cl) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT	25150	3,119	0.0002
S <sub>11</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	25260	3,131	0.0005
S <sub>12</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	26190	3,246	0.0257
S <sub>13</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	27160	3,368	0.0224
S <sub>14</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$ $\pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT LLCT	27200	3,373	0.0488
S <sub>15</sub>	$\pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	27350	3,390	0.0023
S <sub>16</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	27670	3,431	0.0031
S <sub>17</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	27700	3,435	0.0028
S <sub>18</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	27800	3,447	0.0163
S <sub>19</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$ $\pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT LLCT	27810	3,448	0.0849
S <sub>20</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	28180	3,494	0.0539
S <sub>21</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	28660	3,553	0.0659
S <sub>22</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	28900	3,583	0.1002
S <sub>23</sub>	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $\pi(Ph) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT LLCT	29140	3,613	0.0022

$S_{24}$	$\pi(Ph) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$	LLCT	29190	3,619	0.0043
$S_{25}$	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLC	29490	3,656	0.0014
$S_{26}$	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	29890	3,705	0.044
$S_{27}$	$\pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	29970	3,716	0.0049
$S_{28}$	$\pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	30260	3,751	0.0002
$S_{29}$	$\pi(Ph) \rightarrow d(Ir) + \pi^*(Ph_{py})$	LLCT/MLCT	30430	3,773	0.0159
$S_{30}$	$\pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	30670	3,803	0.0067

Théoriquement le spectre d'absorption électronique calculé avec la fonctionnelle B3LYP entre  $14000\text{cm}^{-1}$  et  $32000\text{cm}^{-1}$  comporte deux bandes, la première bande se trouve entre  $14000\text{cm}^{-1}$  et  $20000\text{cm}^{-1}$  elle contient deux états excités singlets de caractère mixte MLCT/LLCT avec une force d'oscillateur 0.0223 et 0.0236. La deuxième bande intense a été étudiée entre  $24000\text{cm}^{-1}$  et  $31000\text{cm}^{-1}$ .

L'état excité calculé à  $28900\text{cm}^{-1}$  est la plus intense avec une force d'oscillateur 0.1002. Il possède un caractère mixte MLCT/LLCT. Tous les états excités appartenant à ce domaine possèdent un caractère mixte MLCT/LLCT. Sauf les neuf états excités calculés à  $22010\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0218$ ) et  $22680\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0004$ ),  $24570\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0256$ ),  $27350\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0023$ ),  $29190\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0043$ ),  $29890\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.044$ ),  $29970\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0049$ ),  $30260\text{cm}^{-1}$  ( $f=0.0002$ ) qui possèdent un caractère pur LLCT.



**Figure 8** : spectre d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] au niveau TD-DFT/B3LYP.

### III-2-3.c) Etude théorique de spectre d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] avec la fonction TD-DFT/PBE0 :

**Tableau 8** : 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>) Cl] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0 :

Etat	Excitation	Caractère	Energie (Cm <sup>-1</sup> )	Energie (eV)	f
S <sub>1</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	19390	2,404	0.0283
S <sub>2</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	20180	2,502	0.0271
S <sub>3</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	22390	2,777	0.0131
S <sub>4</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	22810	2,828	0.0027
S <sub>5</sub>	$\pi(Ph) + \pi(p) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	24280	3,011	0.0265
S <sub>6</sub>	$\pi(Ph) + \pi(p) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	25050	3,106	0.0007
S <sub>7</sub>	$\pi(Ph) + \pi(p) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Cl) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	LLCT MLCT	25770	3,195	0.017
S <sub>8</sub>	$d(Ir) + \pi(Cl) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$ $\pi(Ph) + \pi(p) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT LLCT	26160	3,244	0.0099

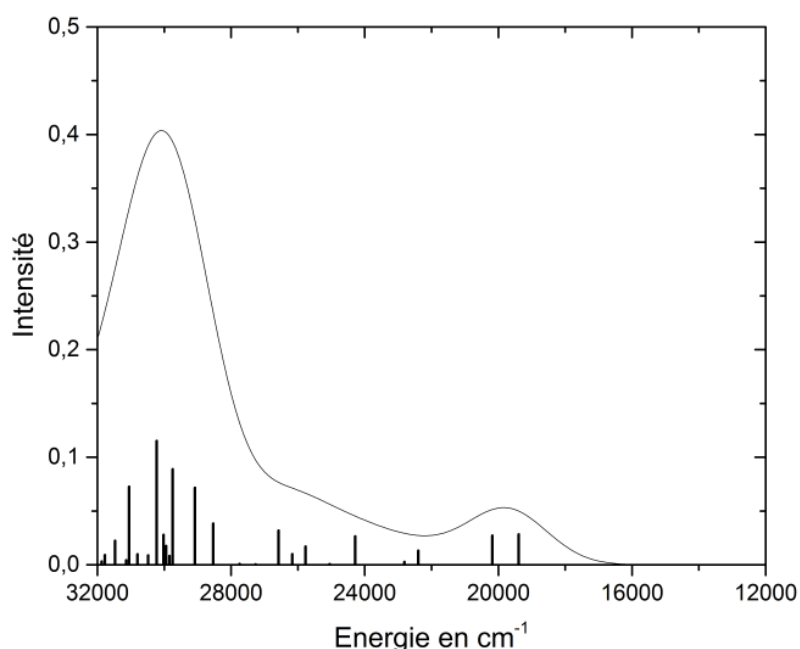
### Chapitre III : résultats et discussions

$S_9$	$\pi(Ph) + \pi(p) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	26570	3,295	0.0319
$S_{10}$	$d(Ir) + \pi(Cl) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	MLCT/LLCT	27260	3,381	0.0004
$S_{11}$	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow$ $\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	27740	3,440	0.0009
$S_{12}$	$d(Ir) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow$ $\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLC	28540	3,538	0.0384
$S_{13}$	$\pi(Cl) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow$ $\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	LLCT MLCT/LLCT	29080	3,606	0.0716
$S_{14}$	$\pi(Cl) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow$ $\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT MLCT/LLCT	29750	3,688	0.0889
$S_{15}$	$\pi(Cl) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow$ $\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	LLCT MLCT/LLCT	29840	3,700	0.0082
$S_{16}$	$\pi(Cl) + \pi(Ph_{py}) + \pi(Ph) \rightarrow$ $\pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	LLCT MLCT	29940	3,712	0.0176
$S_{17}$	$d(Ir) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$ $d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	30020	3,722	0.0279
$S_{18}$	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	30220	3,747	0.1151
$S_{19}$	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	30480	3,779	0.0088
$S_{20}$	$d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	30800	3,819	0.0097
$S_{21}$	$d(Ir) + \pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT MLCT/LLCT	31050	3,850	0.0726
$S_{22}$	$\pi(Ph) + \pi(p) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	LLCT	31140	3,860	0.0043
$S_{23}$	$\pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $\pi(Ph) + \pi(p) \rightarrow \pi^*(Ph_{py})$	LLCT LLCT	31470	3,902	0.0223
$S_{24}$	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT MLCT/LLCT	31780	3,940	0.0091
$S_{25}$	$d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$ $d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	31870	3,952	0.0031
$S_{26}$	$d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	32140	3,985	0.0001



$S_{27}$	$d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	32430	4,021	0.0083
$S_{28}$	$d(Ir) + \pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	MLCT/LLCT	32640	4,047	0.0147
$S_{29}$	$\pi(Ph) + \pi(Cl) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	32880	4,076	0.0266
$S_{30}$	$\pi(Ph) \rightarrow \pi^*(Ph_{py}) + \pi^*(phe)$	LLCT	32950	4,085	0.001

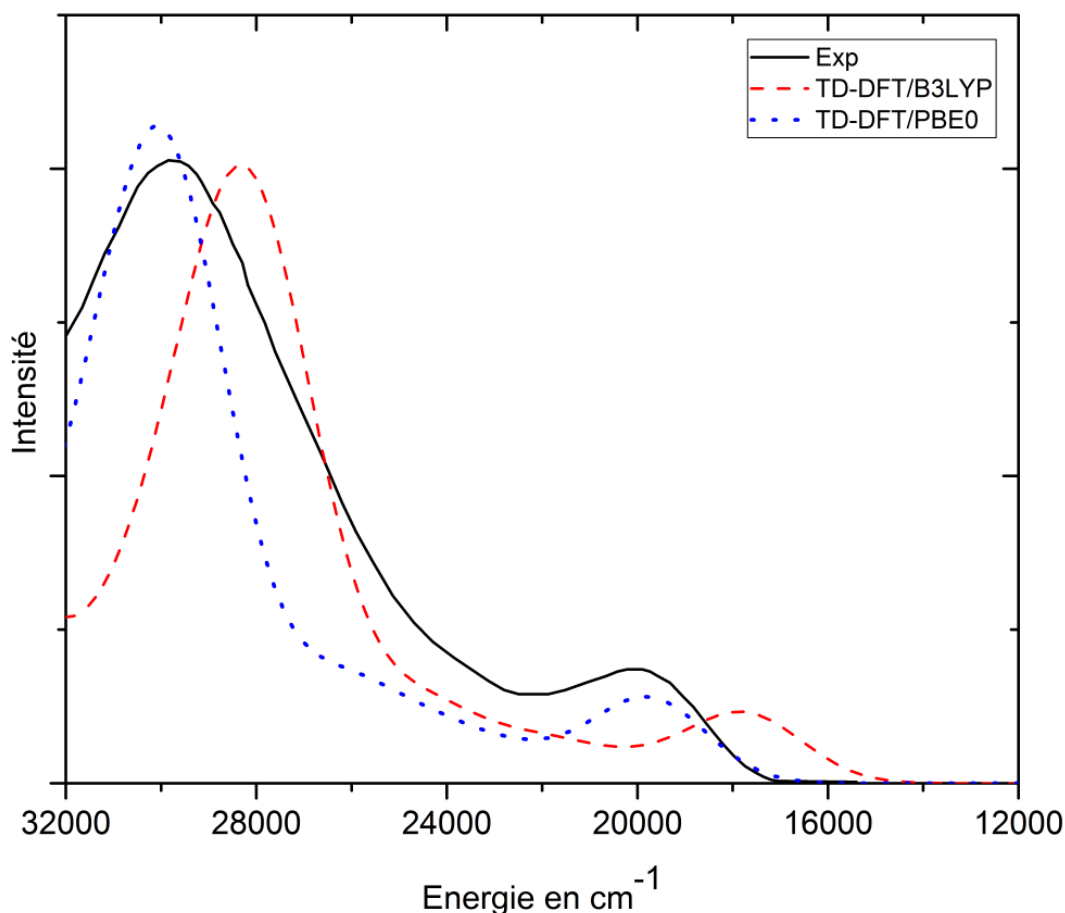
Le spectre d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] calculé avec la fonctionnelle PBE0 commence à 16500cm<sup>-1</sup> (figure.8.). Il contient deux bandes, la première bande est faible elle apparait entre 16500cm<sup>-1</sup> et 22000cm<sup>-1</sup>. Elle comporte deux états excités singulets. L'état le plus intense dans ce domaine a été calculé à 20180cm<sup>-1</sup> avec une force d'oscillateur 0.0271. Il possède un caractère mixte MLCT/LLCT. La deuxième bande intense se trouve entre 25000cm<sup>-1</sup> et 32000cm<sup>-1</sup>. Elle comporte plusieurs états excités singulets. L'état le plus intense dans ce domaine a été calculé à 30220cm<sup>-1</sup> avec une force d'oscillateur 0.1151. Il possède un caractère mixte MLCT/LLCT. Tous les états possèdent un caractère mixte sauf les six états excités calculés à 24280cm<sup>-1</sup> (f=0.0265), 25050cm<sup>-1</sup> (f=0.0007), 26570cm<sup>-1</sup> (f=0.0319), 31140cm<sup>-1</sup> (f=0.0043), 32880cm<sup>-1</sup> (f=0.0266) et 32950cm<sup>-1</sup> (f=0.001) qui possèdent un caractère pur.



**Figure 9** : spectre théorique d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] au niveau TD-DFT/PBE0.

### III-2-3.d) Etude comparative entre les résultats obtenus et l'expérience :

On remarque sur la figure10 que le spectre obtenu avec la fonctionnelle B3LYP débute plus bas que le spectre expérimental ( $14000\text{cm}^{-1}$ ). Tandis que celui calculé avec la fonctionnelle PBE0 début au même point énergétique que le spectre expérimental ( $17000\text{ cm}^{-1}$ ). On remarque que les trois spectres (B3LYP, PBE0 et expérimental) comportent deux bandes, une faible et l'autre intense.



**Figure 10** : spectre théorique d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

### III-3) Etude théoriques des états excités triplets les plus bas :

**Tableau 9** : les états excités triplets les plus bas du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  avec la fonction TD-DFT/PBE0

Etat triplet	Energie (eV)	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )	f	Etat singulet	Energie ( $\text{cm}^{-1}$ )
T <sub>1</sub>	2.2218	17920	0.000	S <sub>1</sub>	19390
T <sub>2</sub>	2.2477	18130	0.000	S <sub>2</sub>	20180
T <sub>3</sub>	2.5487	20530	0.000	S <sub>3</sub>	22390
T <sub>4</sub>	2.6946	21730	0.000	S <sub>4</sub>	22810
T <sub>5</sub>	2.7447	22140	0.000	S <sub>5</sub>	24280

T <sub>6</sub>	2.8095	22660	0.000	S <sub>6</sub>	25050
T <sub>7</sub>	2.8375	22890	0.000	S <sub>7</sub>	25770
T <sub>8</sub>	2.8726	23170	0.000	S <sub>8</sub>	26160
T <sub>9</sub>	2.9798	24030	0.000	S <sub>9</sub>	26570
T <sub>10</sub>	3.0352	24480	0.000	S <sub>10</sub>	27260

**Tableau 10** : les états excités triplets les plus bas du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3] avec la fonction TD-DFT/B3LYP

Etat triplet	Energie (eV)	Energie (cm <sup>-1</sup> )	f	Etat singulet	Energie (Cm <sup>-1</sup> )
T <sub>1</sub>	1.7754	14320	0.000	S <sub>1</sub>	13060
T <sub>2</sub>	1.8533	14950	0.000	S <sub>2</sub>	14160
T <sub>3</sub>	2.3899	19280	0.000	S <sub>3</sub>	18970
T <sub>4</sub>	2.4433	19710	0.000	S <sub>4</sub>	19480
T <sub>5</sub>	2.5440	20520	0.000	S <sub>5</sub>	19940
T <sub>6</sub>	2.6149	21090	0.000	S <sub>6</sub>	20210
T <sub>7</sub>	2.6474	21350	0.000	S <sub>7</sub>	20680
T <sub>8</sub>	2.6827	21640	0.000	S <sub>8</sub>	21450
T <sub>9</sub>	2.7005	21780	0.000	S <sub>9</sub>	24290
T <sub>10</sub>	2.7088	21850	0.000	S <sub>10</sub>	24590

Bien que les transitions entre l'état fondamental (état singulet) et les états triplets sont interdites, l'étude de ces dernières est très important lorsque on étudiera leur éclatement après l'introduction des effets relativistes de couplage spin-orbite. Nous avons étudié les dix états excités triplets des deux complexes [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3] et [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] au niveau TD-DFT/B3LYP et TD-DFT/PBE0 respectivement. Les résultats obtenus sont présentés dans les deux tableaux 9 et 10. On remarque que les énergies des états excités triplets et des états excité singulets des deux complexes sont dégénérées cela peut engendrer des croisements inter-système entre ces états.

### Conclusion :

Les travaux que nous avons réalisés dans ce mémoire nous ont permis d'étudier théoriquement le spectre d'absorption électronique des deux complexes  $[\text{Ir}(\text{5NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3]$  et  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ . Nous avons étudié les caractères des états excités singulets les plus bas avec les deux fonctionnelles B3LYP et PBE0. Nous avons trouvé que le caractère mixte MLCT/LLCT est le plus dominant dans les deux complexes. Les résultats obtenus montrent que la fonctionnelle PBE0 reproduit mieux les résultats expérimentaux que la fonctionnelle B3LYP. Notamment avec le complexe de  $[\text{Ir}(\text{5-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  où les deux spectres (PBE0 et expérimental) sont très semblables. Les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP restent acceptables pour les deux complexes. Nous avons déterminé les états excités qui contribuent à la formation des bandes observées expérimentalement. Le calcul des états excités triplets est une étude complémentaire. Elle nous a permis d'identifier les états excités singulets et triplets dégénérés. Cette étude est très importante lorsqu'on étudiera l'éclatement des états triplets à cause des effets relativistes de couplage spin-orbite.

## Liste des figures : chapitre III

**Figure 1** : la structure géométrique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{N}_3]$

**Figure 2** : le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe  $[\text{Ir} (5\text{NO}_2\text{ppy})$

**Figure 3** : Le spectre d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{N}_3]$  au niveau TD-DFT/B3LYP.

**Figure 4** : Le spectre d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{N}_3]$  au niveau TD-DFT/PBE0.

**Figure 5** : Les spectres d'absorption électronique théorique (B3LYP et PBE0) et expérimental du complexe  $[\text{Ir} (5\text{NO}_2\text{ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{N}_3]$

**Figure 6** : la structure géométrique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{Cl}]$

**Figure 7** : le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{Cl}]$

**Figure 8** : spectre d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{Cl}]$  au niveau TD-DFT/B3LYP.

**Figure 9** : spectre théorique d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3) \text{Cl}]$  au niveau TD-DFT/PBE0.

**Figure 10** : spectre théorique d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir} (5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$

### Liste des tableaux : chapitre III

**tableau 1** : paramètre géométrique calculés et expérimentaux de [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3] (les distances en Å, les angles en degré)

**tableau 2** : les énergies HOMO et LUMO du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3]

**tableau 3** : les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT /B3LYP.

**tableau 4** : les énergies des transitions verticales (cm<sup>-1</sup> et eV) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3] et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

**tableau 5** : Les parametres géométriques calculés et expérimentaux de [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl] (lesdistances en Å, les angles en degré )

**tableau 6**: les énergies HOMO et LUMO du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) Cl]

**tableau 7** : 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>) Cl ]et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

**tableau 8** : 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>) Cl ]et les forces d'oscillateur correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/PBE0 :

**tableau 9** : les états excités triplets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl] avec la fonction TD-DFT/PBE0

**tableau 10** :les états excités triplets les plus bas du complexe [Ir (5NO<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) N3] avec la fonction TD-DFT/B3LYP

## Références bibliographiques:

- [1]. Richard W. McCabe, Stephen P. Saberi, *Inorganica Chimica Acta*, 228, 215-218 (1995).
- [2]. Andrew Pelter, Ram T. Pardasani, Pushpa Pardasani, *Tetrahedron*. 56, 7339-7369 (2000).
- [3]. R. Zhao et al. *Inorganica Chimica Acta*. 09, 372–378 (2014).
- [4] Y. Jean et F. Volatron dans " Structure électronique des molécules ", tome 1, chapitre 2. Dunod Paris (2003).
- [5] Born D., Oppenheimer J.R. *Ann. Phys. Rev.* 84, 457. (1927)
- [6] Pauli W. *Phys. Rev.* 58, 719. (1940)
- [7] (a) Mulliken R.S. *Phys. Rev.* 32, 186. (1928)
- (b) Mulliken R.S. *Phys. Rev.*, 32, 761. (1928)
- (c) Mulliken, R.S. *Phys. Rev.*, 33, 730. (1929)
- [8] Roothaan C.C.J. *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69. (1951)
- [9] (a) Parr. R. G. and Yang. W. « Density Functional Theory », Oxford University Press, (1989).
- (b) Bartolotti. L. J. and Flurchick. K., *Rev. Comput. Chem.*, 7, 187. (1996)
- (c) Amant. St., *Rev. Comput. Chem.*, 7, 217. (1996)
- (d) Ziegler. T., *Chem. Rev.*, 91, 651. (1991)
- (e) Baerends. E. J. et Gritsenko. O. V., *J. Phys. Chem.*, 101, 5383. (1997)
- [10] Hohenberg. P. and Kohn. W., *Phys. Rev.*, 136, B846. (1964),
- [11] Kohn. W. and Sham. L.J., *Phys. Rev.*, 140, 1133. (1965)
- [12] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).