
decorations.pathmorphing matrix

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar-Saida

Faculté des sciences

Département de physique



MEMOIRE

présenté en vue de l'obtention du titre de

Master

Domaine : Sciences De La Matière

Option : Spectroscopie moléculaire

par

M^{elle} Hakem soumia

Sur la thème

**Etude théorique des propriétés structurales et du spectre
d'absorption électronique du complexe du cuivre avec des
ligands tripodes**

soutenu le : 02/07/2017

Devant le commission du jury, composée par

| | | |
|---|------------|------------|
| Président : M ^r BOUTALEB Miloud | MCB | U de Saida |
| Encadreur : M ^r HOUARI Brahim | MCA | U de Saida |
| Examineur : M ^r HADDADE Boumedien | MCA | U de Saida |
| Examineur : M ^r EL-KEURTI Mohammed | Professeur | U de Saida |

Année universitaire 2016/2017

Remerciement

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force, qui m'a guidé durant tout ma vie et qui m'a donné la volonté de continuer mes études.

Au début, il est agréable d'exprimer mes reconnaissances à tous ceux qui m'ont aidé scientifiquement, matériellement et moralement à réaliser ce travail.

J'exprime aussi ma gratitude, la plus profonde à Monsieur **Houari Brahim** qui a bien voulu me confier ce sujet, et qui a assuré l'encadrement de ce travail, je lui reconnais son entière disponibilité, son aide inestimable et ses conseils sans lesquels ce travail n'aurait pas aboutir.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury en acceptant de juger ce travail. Je remercie tout d'abord Monsieur **BOUTALEB Miloud** président de jury, je remercie très chaleureusement Messieurs **EL-KEURTI Mohammed** et **HADDAD Boumedien** d'avoir examiner mon mémoire.

Je remercie sincèrement tous mes enseignants durant les cinqs années d'étude ,Leurs aides, leurs conseils, et leurs disponibilités ont été pour moi un point fort dans la réussite de mon travail.
Si j'ai oublié de citer quelqu'un qu'il me pardonne!!!

MERCI...



Dédicace

Tout d'abord, je veux prier pour la miséricorde sur le bijou qui a raté son lustre pour ma vie **ma mère** et sur ma chère **tante** la miséricorde de dieu sur eux et Dieu insérer spacieux paradis. *(Amin)*

Je dédie ce travail à :

Mon père : En signe de reconnaissance de l'immense bien que vous avez fait pour moi concernant mon éducation qui aboutit aujourd'hui à la réalisation de cette étude. Tout ma gratitude et mes profonds sentiments. Que Dieu le tous puissant soit à vos cotés et vous accorde une meilleure santé. *(Amin)*

Ma soeur ainée : Plus qu'une mère pour moi , vous avez soutenue, protégée et encouragée durant tout ma vie, toujours présente quand j'avais besoin de vous. Que Dieu le tous puissant soit à vos cotés et vous accorde une meilleure santé. *(Amin)*

Ma belle-mère : Plus qu'une mère pour moi. Que Dieu le tous puissant soit à vos cotés et vous accorde une meilleure santé. *(Amin)*

Mes cinq frères et mes deux soeurs

Le mari de ma souer et les deux épouses de més frères

Les enfants de mes frères

Mes chères copines

A mes amis et mes collègues

A tout la famille **Hakem** et **Maachou**



Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Contexte général | 1 |
| 1 La Méthodologie | 2 |
| 1.1 Les méthodes ab-initio | 3 |
| 1.1.1 L'équation de Schrödinger | 3 |
| 1.1.2 Approximation de Born Oppenheimer | 4 |
| 1.1.3 La méthode Hartree-Fock | 6 |
| 1.1.4 La corrélation électronique | 7 |
| 1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) | 7 |
| 1.2.1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité | 8 |
| 1.2.2 Densité Electronique | 8 |
| 1.2.3 Théorème de Hohenberg et Kohn | 9 |
| Premier théorème de Hohenberg-Kohn | 9 |
| Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn | 10 |
| 1.2.4 Méthodologie de Kohn et Shan | 11 |
| 1.2.5 Différentes fonctionnelles | 13 |
| Approximation de la densité locale (LDA) | 13 |
| Approximation des gradients généralisées (GGA) | 13 |
| Fonctionnelles «hybrides » | 14 |
| 1.2.6 Succès et limites de la DFT | 15 |
| 1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) | 16 |
| 1.4 Les effets relativistes | 18 |
| 1.5 Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite | 19 |
| 1.5.1 Méthode "en une étape" ou SO-CI sur une base non-contractée | 19 |
| 1.5.2 Méthode "en deux étapes" ou SO-CI sur une base contractée | 19 |
| 2 La Spectroscopie | 21 |
| 2.1 Généralités sur la spectroscopie | 22 |
| 2.2 Spectroscopie d'absorption dans l'uv visible : | 23 |
| 2.2.1 Domaine spectral | 23 |
| 2.2.2 Principe | 23 |
| 2.2.3 loi d'absorption de la lumière-loi de Beer- Lambert : | 23 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.3 | Présentation D'un Spectre | 25 |
| 2.3.1 | Les abscisses : | 25 |
| 2.3.2 | Les ordonnées : | 25 |
| 2.3.3 | Spectres de raies : | 25 |
| 2.3.4 | Spectres de bandes : | 25 |
| 2.3.5 | Allure du spectre | 26 |
| 2.4 | Diagramme de Jablonski | 27 |
| 2.5 | Les différents types de transitions et Chromophores : | 28 |
| 2.5.1 | Transition $\sigma - \sigma^*$ | 28 |
| 2.5.2 | Transition $n - \pi^*$ | 28 |
| 2.5.3 | Transition $n - \sigma^*$ | 28 |
| 2.5.4 | Transition $\pi - \pi^*$ | 29 |
| 2.5.5 | Transition d-d | 29 |
| 2.6 | Règles de sélection | 29 |
| 2.7 | Les transitions électroniques dans les complexes | 30 |
| 2.7.1 | Les états excités des composés de coordination | 30 |
| 2.7.2 | Le mécanisme de transfert de l'état excité | 30 |
| 2.7.3 | Les états excités centrés | 31 |
| 2.7.4 | Les états excités de transfert de charge | 32 |
| | La charge est transférée entre le métal et le ligand | 32 |
| | La charge est transférée entre les ligands | 32 |
| 2.8 | Intensité des bandes d'absorption : | 33 |
| 2.8.1 | Force d'oscillateur | 33 |
| 2.8.2 | Bande d'absorption | 34 |
| 3 | Résultats et Discussions | 35 |
| 3.1 | Etude géométrique | 36 |
| 3.2 | Etude orbitale | 37 |
| 3.2.1 | symétrie C_{3v} | 38 |
| 3.2.2 | symétrie C_s | 41 |
| 3.2.3 | symétrie C_1 | 44 |
| 3.3 | Etude TD-DFT du spectre d'absorption électronique du complexe de cuivre | 47 |
| 3.3.1 | Spectre expérimental | 47 |
| 3.3.2 | Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_{3v} | 48 |
| 3.3.3 | Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_s | 50 |
| 3.3.4 | Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_1 | 53 |
| 3.3.5 | Etude théorique des états triplets les plus bas du complexe de cuivre | 56 |
| | Symétrie C_{3v} | 56 |
| | Symétrie C_s | 57 |
| | Symétrie C_1 | 58 |
| 3.3.6 | Les effets de couplage spin-orbite sur les états triplets | 59 |

| | | |
|----------------------|---|-----------|
| | Symétrie C_{3v} | 59 |
| | Symétrie C_s | 60 |
| | Symétrie C_1 | 61 |
| 3.3.7 | Effet de l'éclatement des états triplets sur le début du spectre UV-vis . . | 61 |
| Conclusion | | 62 |
| Bibliographie | | 66 |

Liste des figures

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Le spectre électromagnétique | 23 |
| 2.2 | Une lumière monochromatique traversant une solution absorbante | 24 |
| 2.3 | Diagramme de Jablonski | 27 |
| 2.4 | Le diagramme des transitions électroniques | 28 |
| 2.5 | Le diagramme de transition d-d | 30 |
| 2.6 | Excitation | 31 |
| 2.7 | Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions centrées. | 31 |
| 2.8 | Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand. | 32 |
| 2.9 | Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand. | 33 |
| 3.1 | La structure géométrique du complexe de cuivre | 36 |
| 3.2 | Les iso-surfaces des orbitales HOMOs de la symétrie C_{3v} | 39 |
| 3.3 | Les iso-surfaces des orbitales LUMOs de la symétrie C_{3v} | 40 |
| 3.4 | Les iso-surfaces des orbitales HOMOs de la symétrie C_s | 42 |
| 3.5 | Les iso-surfaces des orbitales LUMOs des la symétrie C_s | 43 |
| 3.6 | Les iso-surfaces des orbitales HOMOs de la symétrie C_1 | 45 |
| 3.7 | Les iso-surfaces des orbitales LUMOs de la symétrie C_1 | 46 |
| 3.8 | Spectre expérimental du complexe de cuivre | 47 |
| 3.9 | Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_{3v} | 48 |
| 3.10 | Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_s | 50 |
| 3.11 | Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_1 | 53 |
| 3.12 | Table de caractère de groupe C_s | 63 |
| 3.13 | Table de caractère de groupe C_{3v} | 63 |
| 3.14 | Table de caractère de groupe C_1 | 63 |

Liste des tableaux

| | | |
|------|---|----|
| 3.1 | Les paramètres géométriques calculés ; et expérimentaux du complexe du cuivre (les longueurs en Å et les angles en degré °). | 37 |
| 3.2 | Etude orbitale de symétrie C_{3v} | 38 |
| 3.3 | Etude orbitale de symétrie C_s | 41 |
| 3.4 | Etude orbitale de symétrie C_1 | 44 |
| 3.5 | Les énergies des transitions verticales (C_{m-1}) des états excités singlets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_{3v} | 48 |
| 3.6 | Les énergies des transitions verticales (C_{m-1}) des états excités singlets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_s | 50 |
| 3.7 | Les énergies des transitions verticales (C_{m-1}) des états excités singlets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_1 | 53 |
| 3.8 | les énergies des transitions verticales (C_{m-1}) des états excités triplets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_{3v} | 56 |
| 3.9 | Les énergies des transitions verticales (C_{m-1}) des états excités triplets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_s | 57 |
| 3.10 | Les énergies des transitions verticales (C_{m-1}) des états excités triplets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_1 | 58 |
| 3.11 | Eclatement des états triplets symétrie C_{3v} | 59 |
| 3.12 | Eclatement des états triplets symétrie C_s | 60 |
| 3.13 | Eclatement des états triplets symétrie C_1 | 61 |
| 3.14 | Eclatement des états triplets sur le début du spectre UV-vis | 61 |

Liste d'abréviation

- ADF** :Un logiciel (Amsterdam Density functional package)
PBE0 :Une Fonctionnelle hybride "Perdew-Burke-Ernzerhof"
TZP :Triples Zita Polarisé
ZORA :Approximation Relativiste d'ordre Zéro
PCM :Le modèle continu de solvation (PCM en anglais pour Polarizable Continuum MOdel)
DFT :Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
TD-DFT :Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
LDA :Approximation de la densité locale
GGA :Approximation des gradients généralisées
HOMO :La plus haute orbital moléculaire occupée
LUMO :La plus basse orbital moléculaire inoccupée
MLCT :Le transfert de charge du métal vers le ligand
LMCT :Le transfert de charge du ligand vers le métal
XLCT :Le transfert de charge du l'orbital n d'iode vers le ligand
LLCT :Le transfert de charge ligand à ligand
MC :La transition centrée sur le métal
LC :La transition centrée sur le ligand
MSBCT :La transition du métal vers la liaison sigma du métal
XSBCT :La transition du l'orbital n d'iode vers la liaison sigma du métal
SO :Spin-Orbite
SF :Spin-Free

Contexte général

Transformer la matière par élaborer des matériaux conduisant à des applications pratiques a été de puis longtemps l'une des préoccupations majeures de l'homme. Mais ce c'est que relativement récemment que la lumière a été vraiment utilisée pour initier de telles transformations on rappelle ce fondement " la photochimie" c'est une branche de la chimie concernée par. Les effets chimiques de la lumière (au sens large, de l'infrarouge aux ultraviolets) Elle peut intervenir comme étape d'une réaction chimique. Au quel cas elle est absorbée. Parmi ces matériaux, les complexes des métaux de transition ont suscité un grand intérêt chez les chimistes et les physiciens. Leur applications vont de la synthèse à la catalyse en passant par les sondes luminescentes, les light emitting diodes (L E D) ou la conversion d'énergie solaire.

Récemment, Timo Gneuß et ses collaborateurs ont étudié expérimentalement les propriétés photo-physiques d'une série de complexes de cuivre à base de ligands tripodes (tris(2-pyridyl)phosphine oxyde) [1]. Les expérimentateurs ont étudié les structures géométriques (X-ray), et le spectre d'absorption et d'émission électronique de ces complexes. L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, orbitales et le spectre d'absorption électronique d'un complexe du cuivre afin d'interpréter mieux les résultats expérimentaux. On s'intéressera plus particulièrement à l'effet de la symétrie sur les états excités singulets et triplets les plus bas.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, on donne les principes des méthodes de chimie quantique utilisées.

Dans le deuxième chapitre, on présente des définitions générales sur la spectroscopie électronique et sur les complexes des métaux de transition. Dans le troisième chapitre, nous discuterons les principaux résultats obtenus. Ces résultats seront comparés aux résultats expérimentaux.

A la fin nous terminerons par une conclusion générale

Chapitre 1

La Méthodologie

1.1 Les méthodes ab-initio

Les méthodes ab initio prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome et calculent explicitement tout les éléments de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Hartree fock .Avec ces méthodes tout les intégrales sont évaluées .c'est pour quoi ces méthodes sont limités aux petits systèmes (moins de dix atomes lourds en générales) et exigent des ordinateurs puissants.[2] L'énergie de la structure moléculaire est alors calculée a partir des orbitales moléculaires définis comme la somme des orbitales atomiques. Les méthodes ab-initio donnent une information rigoureuse et des haut qualité sur les propriétés de la molécule.

1.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger (1926)[3],c'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste. Elle joue en mécanique quantique le même rôle fondateur que l'équation de Newton en mécanique classique ou les équations de Maxwell en électromagnétisme.

La forme générale de cette équation dite aussi équation de Schrödinger stationnaire (indépendante de temps) est :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Où \hat{H} l'hamiltonien électronique d'un système moléculaire de N noyaux et n_e électron s'écrit sous la forme d'une somme de contributions :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} \quad (1.2)$$

En développant les termes T et V , l' Hamiltonien de système s'écrit :

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \cdot \nabla_{R_A}^2 - \sum_{K=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{K=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{K=1}^{n_e} \sum_{L>K}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{KL}} \quad (1.3)$$

- \hat{T}_N Operateur cinétique des noyaux
- \hat{T}_e Operateur cinétique des électrons
- \hat{V}_{Ne} Operateur d'attraction des électrons par les noyaux
- \hat{V}_{NN} Operateur de répulsion électrostatique entre les noyaux
- \hat{V}_{ee} Operateur de répulsion électrostatique entre les électrons

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par k, L. On utilisera par suite les unités atomique dans ce système d'unité $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $e=1$, $4 \dots =1$

L'équation de Schrödinger peut être résolue avec exactitude pour des systèmes simples à un seul électron tel que l'hydrogène, Pour des systèmes plus complexes tout l'enjeu est d'introduire des approximations judicieuses afin de parvenir à des résultats satisfaisants et réalistes.

1.1.2 Approximation de Born Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . 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 [4].

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 :

$$\Psi(r, R) = \Psi_R^{el}(r)\Psi_R^{nuc}(R) \quad (1.4)$$

où $\Psi_R^{nuc}(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_R^{el}(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de position R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \nabla_K^2 + V(r, R) \quad (1.5)$$

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

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \nabla_K^2 + V(r, R) \quad (1.6)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (1.4) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r; R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (1.7)$$

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, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.8)$$

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 (1.7) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Psi_R^{nuc}(R) = E_N \Psi_R^{nuc}(R) \quad (1.9)$$

$U(R)$ 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 :

$$H_e = - \sum_{K=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{l>K}^{2n} \frac{1}{r_{Kl}} \quad (1.10)$$

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 monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e

1.1.3 La méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitale décrit la fonction d'onde à n électrons comme un produit de n fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales). Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes ou le terme de répulsion interélectronique de l'Hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à n électrons peut être séparée en n équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à n électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas antisymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des n spin-orbitales (les n spin-orbitales Ψ proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β) [5].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \cdots & \Psi_1(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(1) & \cdots & \cdots & \Psi_n(n) \end{vmatrix}$$

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

$$H^{HF} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.12)$$

Une solution exacte des équations HF, avec l'obtention des orbitales atomiques, est possible pour les atomes comprenant un noyau et un électron. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques. La méthode de Roothaan est basée sur la méthode LCAO ("linear combination of atomic orbitals") qui décrit les orbitales moléculaires en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques [6]. Les orbitales atomiques utilisées pour représenter les orbitales moléculaires constituent ce qui est appelé les "bases" du système; plus ces bases sont étendues plus les orbitales moléculaires seront proches de celles obtenues en résolvant directement les équations HF, avec la limite HF pour des bases de dimensions infinies. La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique.

1.1.4 La corrélation électronique

Physiquement le mouvement d'un électron n'est évidemment pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion qu'il subit à cause de sa charge négative. En aucun cas un déterminant de Slater, utilisé dans les méthodes Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement électronique corrélé. En effet, l'approximation de HF n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver au même endroit. Considérons un système dans lequel deux électrons occupent deux orbitales moléculaires $\Phi_1\Phi_2$: nous pouvons écrire le déterminant de Slater associé et calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 et l'électron 2 en r_2 . En supposant que les fermions ont le même spin, la probabilité après "intégration" sur le spin, de trouver ces deux particules au même endroit est nulle. En revanche, si les spins sont différents, la probabilité de trouver au même endroit les deux particules n'est pas nulle, ce qui est physiquement inacceptable.

L'énergie due à cette corrélation est dite énergie électronique et est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de la limite de Hartree-Fock, cette dernière est obtenue quand on utilise une base d'orbitale atomique unifiée [7].

1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais Density Functional Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect mono-déterminantal permet une interprétation "chimique" de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

1.2.1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électroniques' effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique (ρ).

1.2.2 Densité Electronique

Lors du précédent chapitre, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [8], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{array} \right. \quad (1.13)$$

$\rho(r)$ Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\zeta$ défini par r . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable.

Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire les systèmes tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes

1.2.3 Théorème de Hohenberg et Kohn

Premier théorème de Hohenberg-Kohn

: preuve que $E = E[\rho]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H^{lec} (équation I.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $\nu_{ext}(r)$ fixe complètement l'hamiltonien H^{lec} . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $\nu_{ext}(r)$, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [8] [9]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique ?

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $\nu_{ext}(r)$ est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(r)$.

Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(r)$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique $\rho(r)$ comme variable de départ définissant le nombre d'électrons (N) et le potentiel extérieur (Z_α et R_α)

$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H}\Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond}$ (et les autres propriétés)

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$, $E = E[\rho(r)]$ que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système (N, ν_{ext}) de celles qui ne le sont pas

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad (1.14)$$

$$E[\rho(r)] = F_{HF}[\rho(r)] + \int \rho(r)\nu^{ext}(r)dr \quad (1.15)$$

$$F_{HF}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (1.16)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn F_{HF} . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de V_{e-e} la partie classique de Hartree ($V_{e-e}^{cla}[\rho]$).

$$V_{e-e}^{cla}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.17)$$

Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

: (principe variationnel)

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sur qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(r)dr = N$ associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{fond}]$. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E[\rho]$ et non d'une fonction d'onde $E[\Psi]$. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | \hat{H} | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \Psi_{fond} | \hat{H} | \Psi_{fond} \rangle \quad (1.18)$$

En résumé :

- 1- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- 2- L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette procédure variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

1.2.4 Méthodologie de Kohn et Sham

Ce sont Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [10], parce que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer cette énergie. L'idée de Kohn-Sham est d'utiliser un système fictif de n électrons non interagissant, de même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{fictif}(r) = \rho_0(r) \quad (1.19)$$

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

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \nu_{fictif}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (1.20)$$

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

$$\sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \nu_{fictif}(r_i) \right] \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (1.21)$$

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

$$E[\rho] = \int \rho(r) \nu_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad (1.22)$$

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

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

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

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.23)$$

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

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) \nu_{ext}(r) dr \quad (1.24)$$

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

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + E_H[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.25)$$

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) \nu_{ext}(r) dr + E_{XC}[\rho] \quad (1.26)$$

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

$$E[\rho] = T_{fictif}[\rho] + V_{eff}(r) \quad (1.27)$$

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

$$V_{eff} = \frac{\delta V_{ne}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} \quad (1.28)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \nu_{fictif}(r_i)\right]\varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (1.29)$$

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 $\rho_{(k+1)}$:

$$\rho_{(k+1)}(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}|^2 \quad (1.30)$$

Le processus est repris jusqu'à convergence de la densité, et de l'énergie ε_i , c'est-à-dire jusqu'à ce que les fonctions propres φ_i^{KS} et les valeurs ε_i propres soient pratiquement inchangées par rapport au cycle précédent (k-1). Le potentiel d'échange-corrélation est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (1.31)$$

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.

1.2.5 Différentes fonctionnelles

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{XC}[\rho(r)]$ est déterminante pour l'utilisation de la DFT. Pour déterminer la fonctionnelle d'échange-corrélation, différentes approximations sont proposées :

- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)

Approximation de la densité locale (LDA)

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de deux types :

- L'effet d'échange qui résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale Ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit (principe d'exclusion de Pauli) et ne fait pas intervenir la charge de l'électron.
- La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange elle est indépendante du spin.

L'approximation de la densité locale (LDA) [11] consiste à écrire $E_{XC}[\rho(r)]$ sous la forme :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(r) dr \quad (1.32)$$

Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation au point r pour un gaz d'électrons est simplement égale à celle d'un gaz homogène de même densité $p(r)$ en r . Le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie d'un gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

Bien que l'approximation LDA donne des résultats corrects dans les cas où la densité $\rho(r)$ varie peu, cette approximation donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et semiconducteurs (jusqu'à 100-les énergies de cohésion des solides sont surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille du système diminue [12].

-les distances de liaison sont toujours sous-estimées.

Afin d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT, des corrections à la LDA ont été proposées.

Approximation des gradients généralisées (GGA)

Bien que l'approximation de la densité locale donne des résultats satisfaisants pour décrire des atomes ou des molécules, le problème de cette approximation est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant des fortes délocalisations électroniques. De plus, les systèmes

atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz homogène d'électrons, alors que cette approximation présente un caractère très local de part la considération d'une densité équivalente à celle d'un gaz homogène.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [13] consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation, on incorpore ici des éléments non locaux. En effet, le gradient de la densité permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point, on écrit donc :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int dr f(\rho, \nabla\rho) \quad (1.33)$$

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bande interdite des isolants et des semiconducteurs restent beaucoup trop faibles. De plus, les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits. Cependant, les fonctionnelles GGA demeurent des approximations semi-locales et dépendent uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné \vec{r} et dans un intervalle autour de ce point. De ce fait, il est nécessaire de prendre en compte le caractère non local et d'introduire des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées hybrides. Le terme hybride revient à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT.

Fonctionnelles «hybrides»

Les fonctions hybrides permettent une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exacte. Becke a montré en 1993 [14] qu'en introduisant une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock, on peut obtenir une amélioration significative de la précision des résultats DFT. Becke a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linéaire d'un système de référence de Kohn et Sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant. L'énergie d'échange exacte a été utilisée différemment en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. L'expression de l'énergie devient alors :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) \quad (1.34)$$

où a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du système, ce paramètre est déterminé de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

Ces fonctionnelles apportent de ce fait une amélioration importante comparativement aux fonctionnelles DFT dans la mesure où elles incluent explicitement le caractère de non-localité. La précision sur l'énergie est encore meilleure lorsqu'on utilise des corrections de gradient généralisé. Un exemple de fonctionnelle d'échange corrélation résultante peut être de la forme suivante :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + 0.2(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + 0.72\Delta E_x^{888} + 0.81\Delta E_c^{PW91} \quad (1.35)$$

où ΔE_x^{888} et ΔE_c^{PW91} sont respectivement les corrections d'échange et de corrélation de GGA vis-à-vis du traitement au niveau LDA.

La fonctionnelle hybride la plus connue et la plus utilisée par les chimistes est la B3LYP dans laquelle la paramétrisation est identique à celle de Becke hormis un traitement différent de la corrélation au niveau GGA [15].

Il a été démontré que les fonctionnelles hybrides donnent des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Contrairement à l'approximation GGA, elles permettent aussi de décrire correctement les propriétés magnétiques de composées moléculaires des métaux de transition. Cependant, elle n'est pas encore une solution aux problèmes liés à la corrélation électronique en DFT.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

1.2.6 Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus. Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TD-DFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités

1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La TDDFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent [16] :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(r_i, t) = H \varphi_i^{KS}(r_i, t) = \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](r, t) \right) \varphi_i^{KS}(r, t) \quad (1.36)$$

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(r, t)|^2 \quad (1.37)$$

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 :

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1, t) \rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xc}(r_1, t) \quad (1.38)$$

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 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 :

$$\delta \rho(r_1, \omega) = \int \chi(r, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (1.39)$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire par une fonction 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 :

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\phi_i(r_1) \phi_j^*(r_i) \phi_i(r_2) \phi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (1.40)$$

En TDDFT, la réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant (décrit par une fonction mono électronique) est représenté par : La variation du potentiel effectif V_{eff} s'écrit comme la somme de trois termes :

- le terme de coulomb :

$$\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.41)$$

- le terme externe :

$$\delta V_{ext} = (r_1, \omega) \quad (1.42)$$

- le terme d'échange-corrélation :

$$\delta V_{xc} = (r_1, \omega) \quad (1.43)$$

Tell que :

$$\delta\rho_{eff} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + (\delta_{ext}\delta_{xc})(r_1, \omega) \quad (1.44)$$

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 :

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int (r_1, r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (1.45)$$

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.

1.4 Les effets relativistes

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

* Lorsque les systèmes étudiés contiennent des atomes lourds, la correction relativiste est décomposée en deux termes [17][18] :

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

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

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

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

$$\hat{H}_{Pauli} = \hat{H}_{non-r} - \frac{P^4}{8m^3C^2} + \frac{1}{8mC^2}(\vec{\nabla}^2\hat{V}) + \frac{1}{4mC^2}\vec{\sigma}[(\vec{\nabla}\vec{V} * \vec{P})] \quad (1.46)$$

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

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

$$\hat{H}_{ZORA} = \hat{H}_{non-r} - \frac{1}{8m^2C^2}(\sigma.P)V(\sigma.P) \quad (1.47)$$

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

1.5 Méthodes permettant de traiter le couplage spin-orbite

Il existe deux grandes classes de méthodes permettant de prendre en compte le couplage spin-orbite .La première dite en une étape ,consiste à intégrer dans la même étape de calcul les effets électroniques et les effets Spin-Orbite lors d'une IC,pour conserver le couplage intermédiaire .Ce sont les méthodes Spin-Orbite CI(SO-CI) sur une base non-contractée de déterminants.La seconde méthode dite en deux étapes,est de traiter de façon précise la corrélation électronique sur la base d'état de vecteur $|LS\rangle$ par les méthodes présentées précédemment.Le couplage Spin-Orbite est intégré lors de la dernière étape et les vecteurs propres sont calculés sur le vecteur $|LS\rangle$. Ce sont les méthodes SO-CI sur une base de déterminants contractée [7]

1.5.1 Méthode "en une étape" ou SO-CI sur une base non-contractée

De prime abord cette méthode semble très prometteuse car elle intègre même niveau les perturbations dues à la corrélation électronique et celles dues au couplage Spin-Orbite .Néanmoins,comme l'opérateur Spin-Orbite couple des états d'espace et de spin différents,le nombre de configurations à inclure dans l'espace de diagonalisation croit très vite.Ainsi travailler avec une méthode SO-CI sans sélection s'avère rapidement irréalisable pour des systèmes fortement corrélés ou avec une fort couplage Spin-Orbite ,même si les moyens de calculs ont augmenté considérablement.Travailler avec un espace sélectionné est plus délicat.La question qui se pose est de savoir sur quels critères choisir les configurations importantes.La plupart du temps,la sélection a basée sur une méthode itérative à l'instar de CIPSI et a tendance à favoriser les configurations nécessaires à l'amélioration de la description des effets de corrélation électronique .Les contributions Spin-Orbite sont déterminées en multipliant les fonctions obtenues au terme de la sélection de spin (donc singulets et triplets ont le même énergie).La matrice de l'hamiltonien scalaire relativiste est recalculée sur cette nouvelle base puis diagonalisée.

1.5.2 Méthode "en deux étape" ou SO-CI sur une base contractée

Les méthodes à deux étapes s'appuient sur le formalisme du couplage Russel-Saunders qui introduit le Spin-Orbite dans la dernière étape.Ainsi,après diagonalisation de la matrice d'IC

correspondent à l'hamiltonien relativiste sans Spin-Orbite, nous obtenons un jeu de N valeurs propres E_k^{el} et de N vecteurs propres $|\Psi_k^{el}\rangle$ des opérateurs H_{el} , L et S développés sur la base des déterminants $|i\rangle$ de l'espace de référence

$$H_{el} = H_0 + V_{el} \quad (1.48)$$

$$|\Psi_k^{el}\rangle = \sum_i C_k^i |i\rangle \quad (1.49)$$

Après intégration de l'opérateur Spin-Orbite H_{SO} dans l'hamiltonien total $H = H_{LS} + H_{SO}$, on réécrit la matrice correspondante sur la base de N vecteurs $|\Psi_k^{el}\rangle$. Les éléments diagonaux correspondant aux valeurs propres E_k^{el} , les éléments hors-diagonaux sont les éléments de couplage Spin-Orbite entre les fonctions $|\Psi_k^{el}\rangle$

$$\begin{array}{l} |\Psi_1^{el}\rangle \\ |\Psi_i^{el}\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_n^{el}\rangle \end{array} \left| \begin{array}{cccc} E_1^{el} & \cdots & \cdots & H_N^{SO}(1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & E_i^{el} & \ddots & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \chi_N(N) \end{array} \right|$$

Après diagonalisation de cette matrice, nous obtenons des vecteurs spin-orbite $|\Psi_k^{SO}\rangle$ développés sur la base $|\Psi_k^{el}\rangle$

$$\begin{array}{l} |\Psi_1^{el}\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_i^{el}\rangle \\ \vdots \\ |\Psi_N^{el}\rangle \end{array} \begin{array}{l} E_1^{el} \\ E_1^{el} \\ E_1^{el} \\ E_1^{el} \\ \vdots \end{array} = \begin{array}{l} E\Psi^L \\ E\Psi^L \\ E\Psi^L \\ E\Psi^L \\ E\Psi^S \end{array}$$

Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir travailler sur la base des états LS jusqu'à à l'ultime étape. La matrice diagonaliser est de taille réduite et on peut faire appel aux techniques habituelles de diagonalisation. Afin de simplifier le calcul de la matrice de H_{tot} , les méthodes à "2 étapes" choisissent de développer les vecteurs $|\Psi_k^{el}\rangle$ sur un espace réduit, appelé espace modèle, par rapport à l'espace de référence total et corriger l'erreur introduite par cette troncature grâce à l'hamiltonien effectif suivant :

$$H_{eff} = H_{LS} + \sum_m (E_m - E'_m |\Psi'_m\rangle \langle \Psi'_m|) \quad (1.52)$$

Chapitre 2

La Spectroscopie

2.1 Généralités sur la spectroscopie

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

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

De manière générale, l'instrument de mesure permettant d'obtenir un spectre est appelé spectromètre ou spectroscopie. Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique, la projection sur un écran ou bien l'utilisation d'une lunette d'observation. Le suffixe « -métrie » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante, enregistrement électronique, etc.) [19]

2.2 Spectroscopie d'absorption dans l'uv visible :

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

2.2.1 Domine spectral

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

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

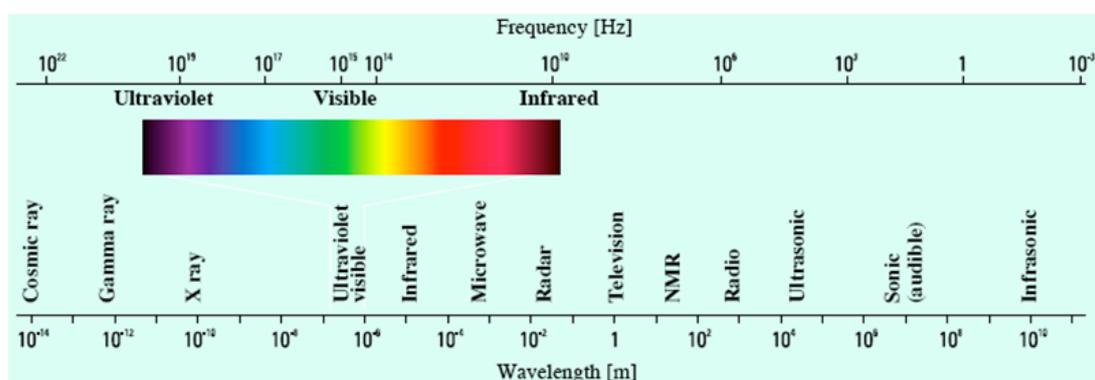


FIGURE 2.1: Le spectre électromagnétique

2.2.2 Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 1300050000cm^{-1} soit 160665kJmol^{-1}).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

2.2.3 loi d'absorption de la lumière-loi de Beer- Lambert :

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

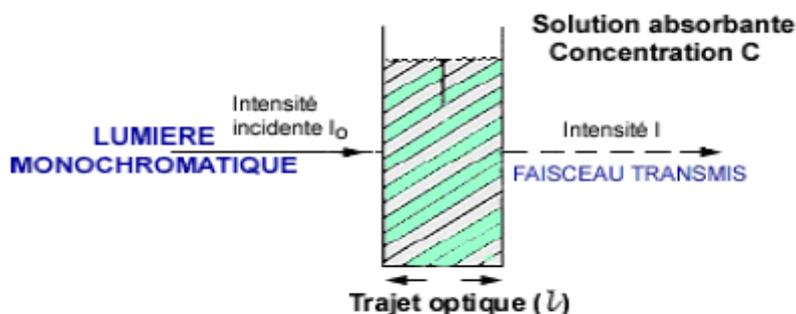


FIGURE 2.2: Une lumière monochromatique traversant une solution absorbante

$$I = I_0 e^{-KLC} \quad (2.1)$$

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

$$\log(I_0/I) = KLC/2.3 = \varepsilon LC \quad (2.2)$$

- $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A)
- $I_0/I = T$ est la transmission
- $\%T$ est la transmittance
- ε est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer -Lambert :

$$A = -\log T = \varepsilon LC \quad (2.3)$$

Validité de la loi de Beer-Lambert :

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

2.3 Présentation D'un Spectre

2.3.1 Les abscisses :

On porte :

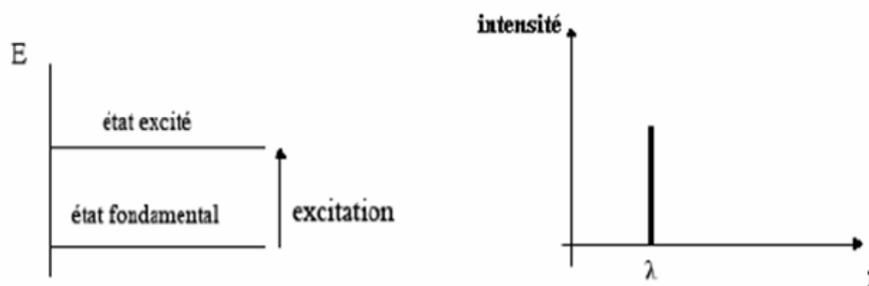
- soit la longueur d'onde λ en cm pour le domaine micro-onde, en μm pour l'IR et en nm pour l'UV-visible
- soit le nombre d'onde en cm^{-1} quel que soit le domaine concerné.

2.3.2 Les ordonnées :

En absorption : deux grandeurs peuvent être utilisées : la transmission et l'absorbance

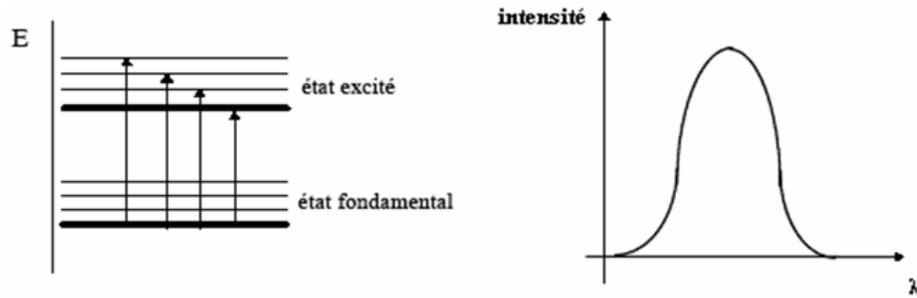
2.3.3 Spectres de raies :

Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.



2.3.4 Spectres de bandes :

Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant expérimentalement par exemple une transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble de transitions d'énergies très voisines ce qui conduit à un spectre de bandes.



2.3.5 Allure du spectre

Un ensemble d'énergies de transition et de forces d'oscillateur permet d'obtenir un spectre de "pic". Afin de reproduire au mieux l'allure de spectre expérimental, il est courant de considérer l'ensemble d'énergies et l'intensités relativistes de transitions électronique et déplacer une fonction gaussienne sur chacune des transition verticales, on appelle cela un convolution de spectre.

Une fonction gaussienne a pour expression :

$$f(\lambda, \lambda_0, \delta) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

2.4 Diagramme de Jablonski

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

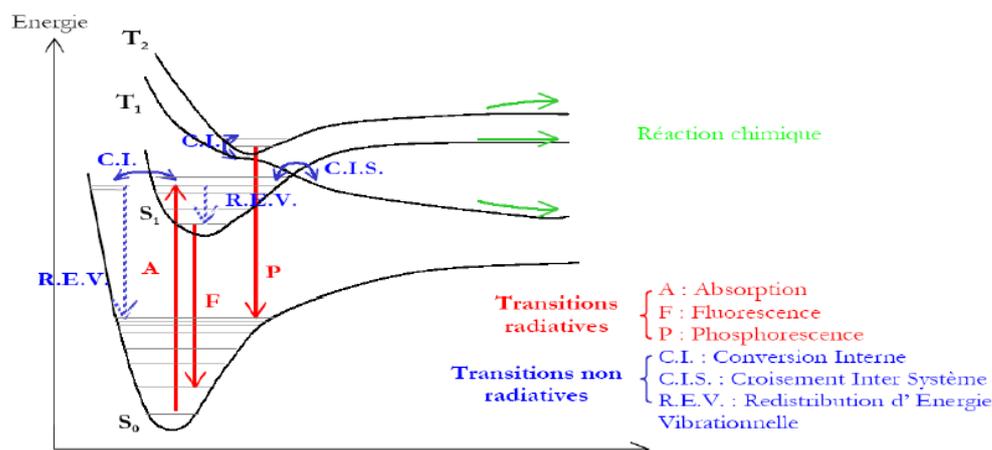


FIGURE 2.3: Diagramme de Jablonski

Ce diagramme fait apparaître deux grands types de processus : les processus physiques et les processus chimiques. Ces derniers impliquent un changement dans les liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction C.R., on peut observer une rupture de liaison, une isomérisation). Les processus physiques font intervenir des transitions non adiabatiques qui, par définition, sont des transitions d'une surface d'énergie potentielle vers une autre. Il existe deux types de transitions non adiabatiques :

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

2.5 Les différents types de transitions et Chromophores :

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

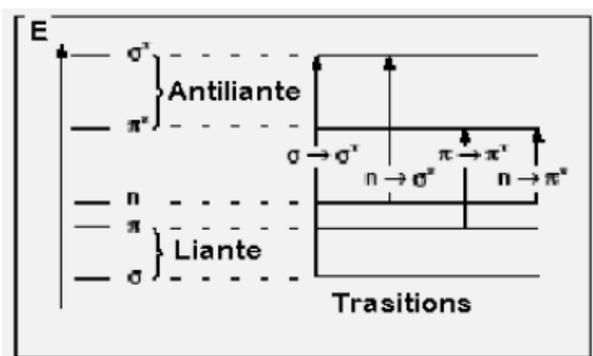


FIGURE 2.4: Le diagramme des transitions électroniques

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

2.5.1 Transition $\sigma - \sigma^*$

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

2.5.2 Transition $n - \pi^*$

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

2.5.3 Transition $n - \sigma^*$

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

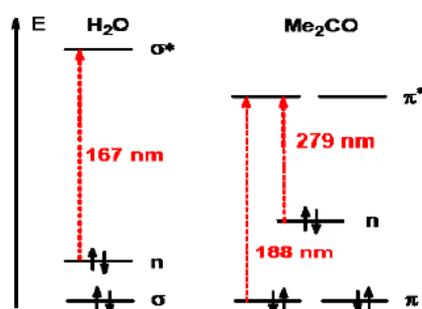
transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

2.5.4 Transition $\pi - \pi^*$

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

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

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



2.5.5 Transition d-d

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre (II) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition d-d. Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à $100 \text{ L.Mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. 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.

2.6 Règles de sélection

- La première règle de sélection est que Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.

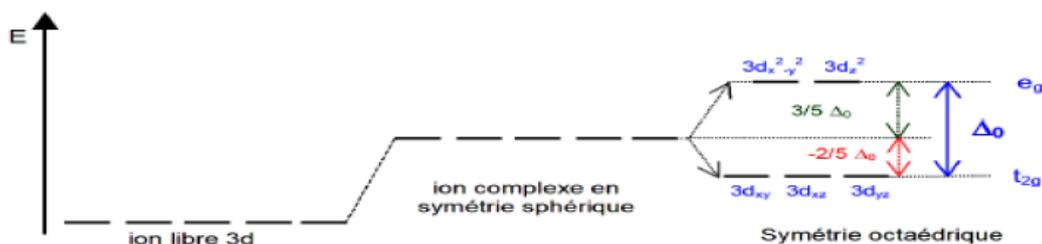


FIGURE 2.5: Le diagramme de transition d-d

- La deuxième règle de sélection est que la matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.
- La troisième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$. Elle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité.

2.7 Les transitions électroniques dans les complexes

2.7.1 Les états excités des composés de coordination

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

2.7.2 Le mécanisme de transfert de l'état excité

La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur). Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence.

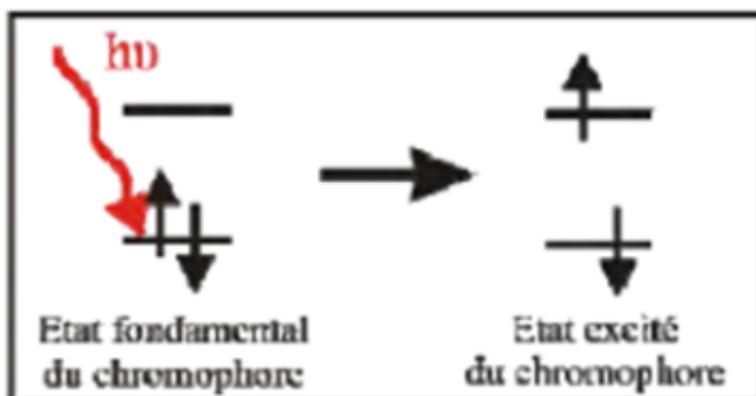


FIGURE 2.6: Excitation

2.7.3 Les états excités centrés

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

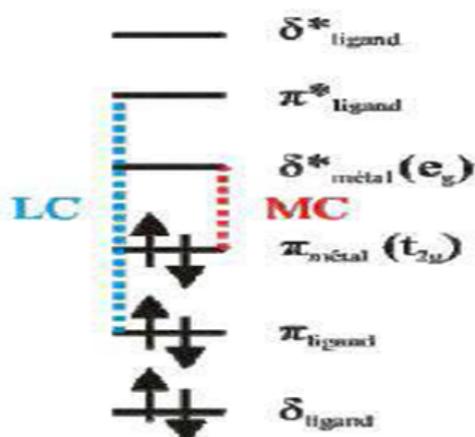


FIGURE 2.7: Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions centrées.

2.7.4 Les états excités de transfert de charge

La charge est transférée entre le métal et le ligand

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

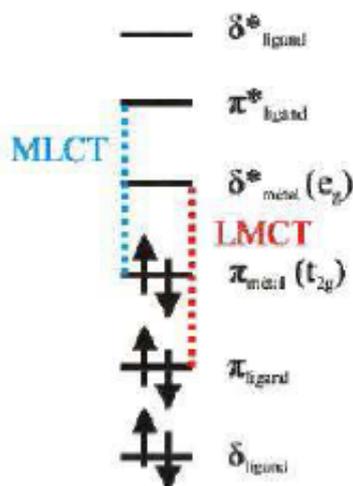


FIGURE 2.8: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

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

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

La charge est transférée entre les ligands

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

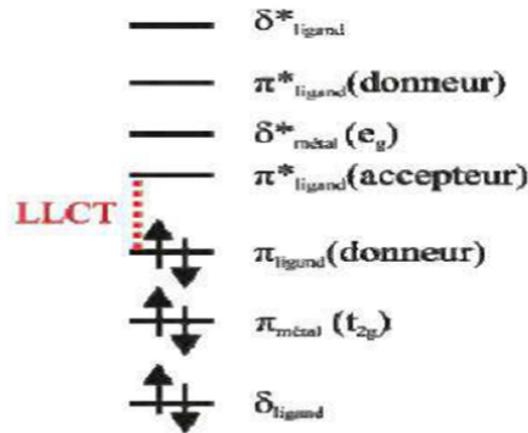


FIGURE 2.9: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

2.8 Intensité des bandes d'absorption :

2.8.1 Force d'oscillateur

Soit une transition électronique entre un état singulet S_i vers un autre état singulet S_j , $i > j$. L'intensité lumineuse dI absorbée suivant cette transition, par un gaz constitué d'atomes répartis de façon homogène, sur une fine couche d'épaisseur dl est donnée par la relation :

$$dI = -I\alpha(\omega)dl \quad (2.5)$$

- I : est l'intensité lumineuse du rayon incident
- α le coefficient d'absorption.

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

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{\pi e^2}{hc^2 m_e \bar{\omega}} f_{i \rightarrow j} \quad (2.6)$$

Avec :

- e : la charge de l'électron
- m_e : sa masse
- h : la constante de Planck
- C : la célérité de la lumière dans le vide.

Ce qui donne l'expression de la force d'oscillateur tel que :

$$\frac{c^2 m_e}{N_i \pi^2} \int_{\omega} \alpha(\omega) d\omega \quad (2.7)$$

La relation entre le coefficient d'absorption α d'un gaz, et le coefficient d'absorption molaire ϵ d'une molécule en solution :

$$\alpha(\omega) = \epsilon(\omega) c_g \ln 10 \quad (2.8)$$

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

2.8.2 Bande d'absorption

Le spectre expérimental est composé de différentes bandes d'absorption. En première approximation, chacune de ces bandes B dont la structure varie selon les transitions vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres. Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie et se note $\omega_0 \rightarrow \omega$. Elle représente l'énergie de la transition entre le niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel 0 de l'état excité singulet considéré. Le second paramètre est l'intensité de la bande pour la position $\omega_0 \rightarrow \omega$. Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire à cette même position [20]. La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien ϵ_G et le profil lorentzien ϵ_L . Chaque bande d'absorption est vue comme une fonction gaussienne normalisée et centrée sur l'énergie $\omega_0 \rightarrow \omega$. On peut définir une fonction gaussienne comme une fonction en exponentielle de l'opposé du carré de l'abscisse. Elle a une forme caractéristique de courbe en cloche. L'exemple le plus connu est la densité de probabilité de la loi normale :

$$f(x) = \frac{1}{\alpha\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.9)$$

Où :

- μ : est l'espérance mathématique.
- σ : est l'écart type.

Et la fonction lorentzienne par l'équation suivante :

$$L(x) = \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1 + \left(\frac{(x-x_0)}{\Gamma/2}\right)^2} \quad (2.10)$$

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1 Etude géométrique

Les calculs d'optimisation de géométrie du complexe de cuivre **Figure (3.1)** ont été réalisés en trois symétries différentes (C_1 , C_s , C_{3v}) .

Partant de ces géométries expérimentales nous avons procédé à des calculs d'optimisation de géométrie au niveau **DFT** avec la fonctionnelle **PBE0**. Une base d'orbitale de type valence Triples Zita Polarisé **TZP** a été utilisée sur tous les les atomes. Les effets relativistes ont été pris en compte par l'approximation relativiste d'ordre Zéro **ZORA**. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel **ADF**.

Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales . Les résultats d'optimisation de géométrie contenant les longueurs et les liaisons sont illustrés dans le **Tableau (3.1)**. Les résultats montrent que la symétrie C_1 est la plus stable avec une énergie (10324.825 ev) l'ordre de stabilité décroissant est C_1 (10324.825 ev) > C_s (10324.820 ev) > C_{3v} (10324.742 ev). Ceci est un bon accord avec l'expérience . Vu que les paramètres géométriques des trois symétries sont très proches, nous nous discutons que la symétrie C_1 car c'est la symétrie de la molécule synthétisée .

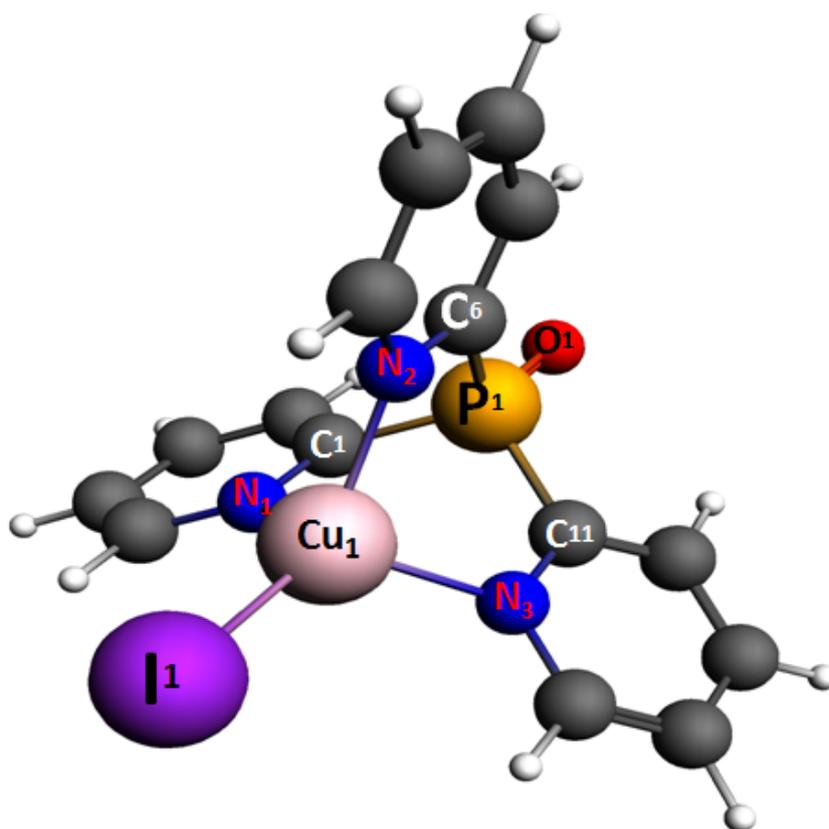


FIGURE 3.1: La structure géométrique du complexe de cuivre

Tableau 3.1: Les paramètres géométriques calculés ; et expérimentaux du complexe du cuivre (les longueurs en Å et les angles en degré °).

| Distances et Angles | EXP | C_1 | C_S | C_{3v} |
|------------------------|-------|-------|---------|----------|
| $Cu_1 - -N_1$ | 2.062 | 2.080 | 2.08028 | 2.077 |
| $Cu_1 - -N_2$ | 2.060 | 2.076 | 2.08026 | 2.077 |
| $Cu_1 - -N_3$ | 2.049 | 2.080 | 2.08026 | 2.077 |
| $Cu_1 - -I_1$ | 2.499 | 2.565 | 2.55888 | 2.565 |
| $P_1 - -O_1$ | 1.477 | 1.488 | 1.48787 | 1.488 |
| $P_1 - -C_1$ | 1.820 | 1.819 | 1.81939 | 1.821 |
| $P_1 - -C_6$ | 1.829 | 1.818 | 1.81920 | 1.821 |
| $P_1 - -C_{11}$ | 1.820 | 1.818 | 1.81920 | 1.821 |
| $I_1 - -Cu_1 - -N_1$ | 112.6 | 121.4 | 121.10 | 121.1 |
| $I_1 - -Cu_1 - -N_2$ | 119.7 | 120.5 | 121.01 | 121.1 |
| $I_1 - -Cu_1 - -N_3$ | 129.7 | 120.7 | 121.01 | 95.8 |
| $N_1 - -Cu_1 - -N_2$ | 98.5 | 96.1 | 95.79 | 95.8 |
| $N_1 - -Cu_1 - -N_3$ | 94.5 | 95.8 | 95.79 | 95.8 |
| $N_2 - -Cu_1 - -N_3$ | 113.6 | 96.1 | 95.81 | 95.8 |
| $O_1 - -P_1 - -C_1$ | 113.6 | 113.0 | 113.07 | 113.2 |
| $O_1 - -P_1 - -C_6$ | 112.6 | 113.0 | 113.09 | 113.2 |
| $O_1 - -P_1 - -C_{11}$ | 113.3 | 113.1 | 113.09 | 113.2 |
| $P_1 - -Cu_1 - -I_1$ | 169.8 | 179.4 | 179.93 | 180 |

3.2 Etude orbitale

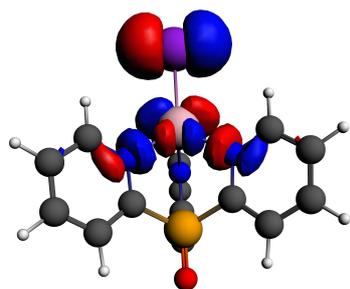
Les énergies ; les symétries et les caractères des orbitales moléculaires frontières du complexe de cuivre calculés avec les trois symétrie C_{3v} , C_1 , C_s sont présentées dans les Tableaux (**Tableau (3.2)**, **Tableau (3.3)**, **Tableau (3.4)**) respectivement , et les iso-surfaces sont présentées dans les Figures (la **Figure (3.2)**, la **Figure (3.3)** , la **Figure (3.4)** , la **Figure (3.5)** , la **Figure (3.6)**, la **Figure (3.7)**)

3.2.1 symétrie C_{3v}

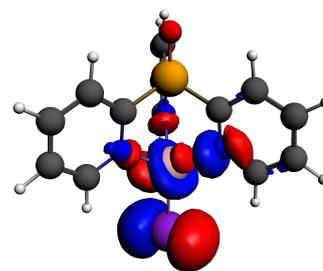
Les deux orbitales **HOMO** et **HOMO-1** de symétrie E sont dégénérées ($E = -5.786$ eV) elles sont centrées sur les orbitales d du cuivre (d_{xy}, d_{yz}) et sur l'orbitale atomique " $P_{x,y}$ " de l'iode; L'orbitale **HOMO-2** de symétrie A ($E = -6.270$ eV) est centrée sur l'orbitale d du cuivre d_{z^2} et sur l'orbitale atomique " P_z " de l'iode; Les deux orbitales **HOMO-3** et **HOMO-4** de symétrie E sont dégénérées ($E = -6.583$ eV) elles sont centrées sur l'orbitale d de cuivre $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ et sur l'orbitale atomique " P_{xy} " de l'iode. Les deux orbitales **LUMO** et **LUMO+1** de symétrie E sont dégénérées ($E = -1.961$ eV); elles sont délocalisées sur l'orbitale $\pi^*_{pyridin}$. L'orbitale **LUMO+2** de symétrie A_2 ($E = -1.307$ eV) est délocalisée sur l'orbitale $\pi^*_{pyridin}$, les deux orbitales **LUMO+3** et **LUMO+4** de symétrie E sont dégénérées ($E = -1.248$ eV) et elles sont délocalisées sur l'orbitale $\pi^*_{pyridin}$.

Tableau 3.2: Etude orbitalaire de symétrie C_{3v}

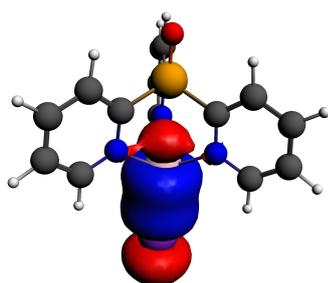
| Orbitale | Energie (eV) | Symétrie | Caractère |
|------------|--------------|----------|--|
| LUMO+4 | -1.248 | 37 E1 :2 | 95% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO+3 | -1.248 | 37 E1 :1 | 95% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO+2 | -1.307 | 4 A2 | 91% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO+1 | -1.961 | 36 E1 :2 | 82% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO | -1.961 | 36 E1 :1 | 82% $\pi^*_{pyridin}$ |
| ΔE | 3.825 | | |
| HOMO | -5.786 | 35 E1 :2 | 41% 1 d :yz Cu + 22% 4 P :y I + 18% 1 d :xy Cu |
| HOMO-1 | -5.786 | 35 E1 :1 | 41% 1 d :yz Cu + 22% 4 P :x I + 18% 1 d :xy Cu |
| HOMO-2 | -6.270 | 41 A1 | 58% 1 d :z2 Cu + 31% 4 P :z I |
| HOMO-3 | -6.583 | 34 E1 :2 | 56% 1 d :xy Cu + 29% 4 P :y I |
| HOMO-4 | -6.583 | 34 E1 :1 | 56% 1 d :x2-y2 Cu + 29% 4 P :x I |



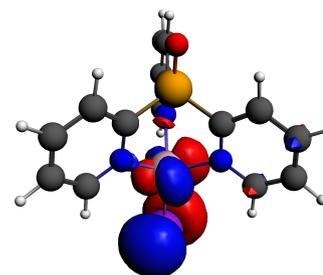
HOMO (E1 :2)



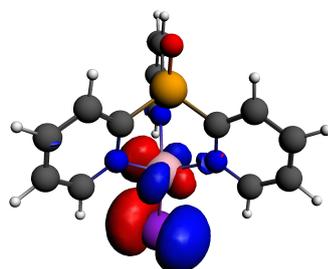
HOMO-1 (E1 :2)



HOMO-2 (A1)

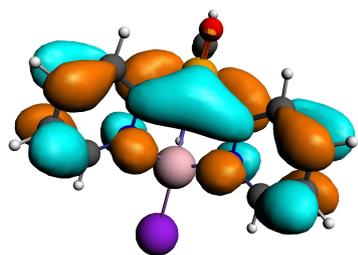


HOMO-3 (E1 :2)

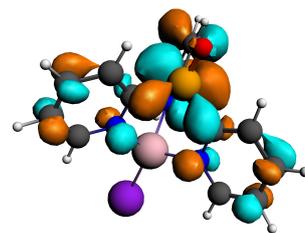


HOMO-4 (E1 :1)

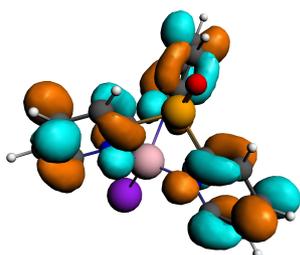
FIGURE 3.2: Les iso-surfaces des orbitales HOMO de la symétrie C_{3v}



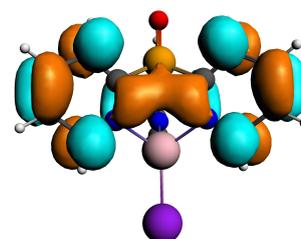
LUMO (E1 :1)



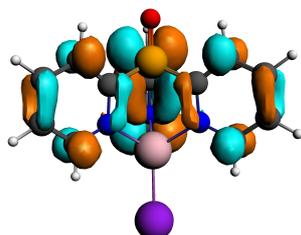
LUMO+1(E1 :2)



LUMO+2 (A2)



LUMO+3 (E1 :2)



LUMO+4 (E1 :1)

FIGURE 3.3: Les iso-surfaces des orbitales LUMOs de la symétrie C_{3v}

3.2.2 symétrie C_s

Les deux orbitales **HOMO** et **HOMO-1** de même énergie ($E=-5.788$ ev) et de différent symétrie (A' ; A'') respectivement sont centrée sur l'orbitale d de cuivre ($d_{xy}d_{z^2}d_{yz}d_{xz}$) et sur l'orbitale atomique (P_x ; P_z) de l'iode respectivement. L'orbitale **HOMO-2** de symétrie A' ($E=-6.265$ ev) est centrée sur l'orbitale d de cuivre ($d_{x^2,y^2}d_{z^2}$) et sur l'orbitale atomique (P_y) de l'iode. L'orbitale **HOMO-3** de symétrie A'' ($E=-6.581$ ev) est centrée sur l'orbitale de cuivre d_{xz} et sur l'orbitale atomique " P_z " de l'iode; l'orbitale **HOMO-4** de symétrie A' ($E=-6.582$ ev) est centrée sur l'orbitale d de cuivre ($d_{x^2,y^2}d_{z^2}$) et sur l'orbitale atomique " P_x " de l'iode.

Pour les orbitales **LUMO**, **LUMO+1**, **LUMO+2**, **LUMO+3**, **LUMO+4** sont tous délocalisées sur l'orbitale $\pi_{Pyridin}^*$

Tableau 3.3: Etude orbitalaire de symétrie C_s

| Orbitale | Energie (ev) | Symétrie | Caractère |
|------------|--------------|----------|---|
| LUMO+4 | -1.248 | 78 A' | 53% $\pi_{Pyridin}^*$ |
| LUMO+3 | -1.248 | 41 A'' | 47% $\pi_{Pyridin}^*$ |
| LUMO+2 | -1.306 | 40 A'' | 43% $\pi_{Pyridin}^*$ |
| LUMO+1 | -1.960 | 77 A' | 68% $\pi_{Pyridin}^*$ |
| LUMO | -1.961 | 39 A'' | 56% $\pi_{Pyridin}^*$ |
| ΔE | 3.827 | | |
| HOMO | -5.788 | 76 A'' | 41% 1 d :xy Cu + 23% 4 P :x I + 13% 1 d : :z2 Cu |
| HOMO-1 | -5.788 | 38 A'' | 41% 1 d :yz Cu + 23% 4 P :z I + 18% 1 d :xz Cu |
| HOMO-2 | -6.265 | 75 A' | 44% 1 d :x2-y2 Cu + 31% 4 P :y I + 14% 1 d :z2 Cu |
| HOMO-3 | -6.581 | 37 A'' | 57% 1 d :xz Cu + 28% 4 P :z I |
| HOMO-4 | - 6.582 | 74 A' | 42% 1 d :z2 Cu + 28% 4 P :x I + 14% 1 d :x2-y2 Cu |

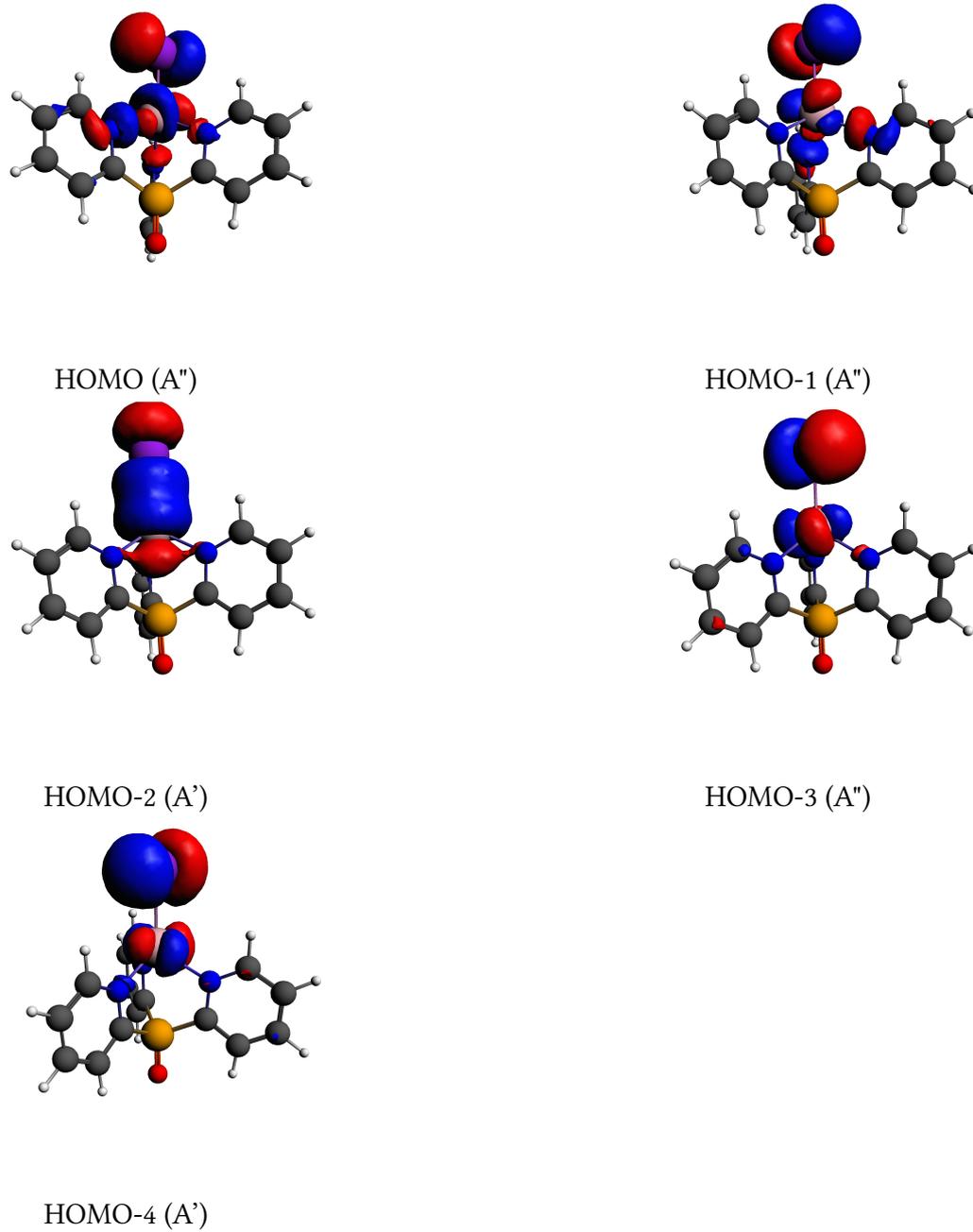
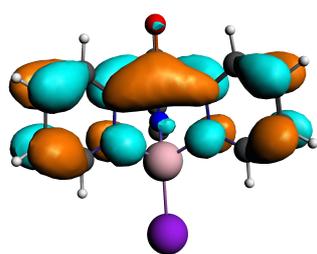
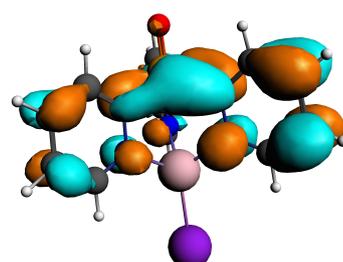
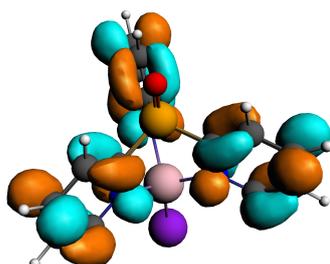
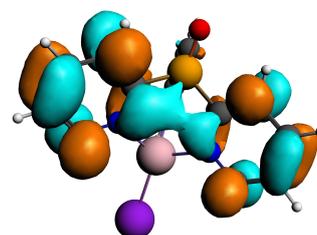
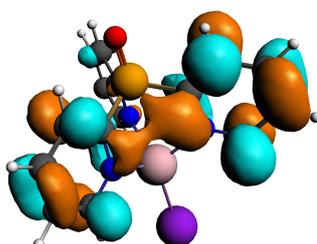


FIGURE 3.4: Les iso-surfaces des orbitales HOMOs de la symétrie C_s

LUMO (A'')LUMO+1 (A')LUMO+2 (A'')LUMO+3 (A'')LUMO+4 (A'')FIGURE 3.5: Les iso-surfaces des orbitales LUMOs des la symétrie C_s

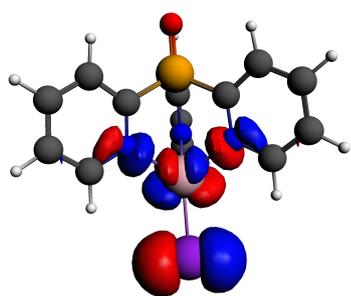
3.2.3 symétrie C_1

L'orbitale **HOMO** de symétrie A (E= -5.794 ev) est centrée sur l'orbitale d de cuivre ($d_{x^2-y^2}D_{z^2}$) et sur l'orbitale atomique " P_y " de l'iode .L'orbitale **HOMO-1** de symétrie A (E= -5.799 ev) est centrée sur l'orbitale d de cuivre d_{xz} et sur l'orbitale atomique " P_x " de l'iode ; l'orbitale **HOMO-2** de symétrie A (E= -6.269 ev) est centrée sur l'orbitale d de cuivre ($d_{yz}d_{z^2}$) et sur l'orbitale atomique ($P_z; P_y$) de l'iode .L'orbitale **HOMO-3** de symétrie A (E= -6.581 ev) est centrée sur l'orbitale de cuivre D_{xy} et sur l'orbitale atomique " P_x " de l'iode .L'orbitale **HOMO-4** de symétrie A (E= -6.590 ev) est centrée sur l'orbitale d de cuivre $d_{x^2-y^2}d_{yz}d_{z^2}$ et sur l'orbitale atomique " P_y " de l'iode.

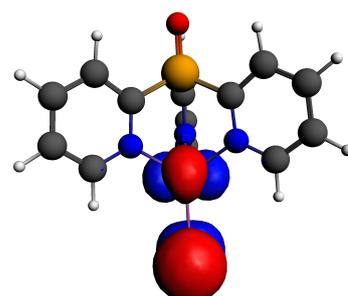
Pour les orbitales **LUMO** , **LUMO+2** , **LUMO+3** , **LUMO+4** sont délocalisées sur l'orbitale $\pi^*_{pyridin}$ sauf que l'orbitale **LUMO+1**de pourcentage moins faible que 10% (6.5 %) est délocalisé sur l'orbitale π^* de trois ligands Pyridin

Tableau 3.4: Etude orbitalaire de symétrie C_1

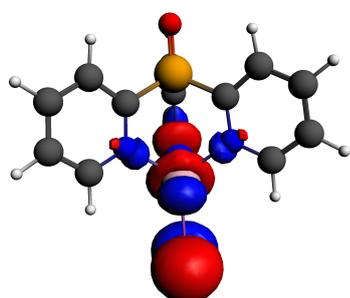
| Orbitale | Energie (ev) | Symétrie | Caractère |
|------------|---------------|----------|--|
| LUMO+4 | -1.249 | 119 A | 10% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO+3 | -1.250 | 118 A | 41% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO+2 | -1.309 | 117 A | 12% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO+1 | -1.961 | 116 A | 6.5% $\pi^*_{pyridin}$ |
| LUMO | -1.964 | 115 A | 46% $\pi^*_{pyridin}$ |
| ΔE | 3.83 | | |
| HOMO | -5.794 | 114 A | 39% 1 d :x ² -y ² Cu + 15% 1 d :z ² Cu +14% 4 P :y I |
| HOMO-1 | -5.799 | 113 A | 54% 1 d :xz Cu + 21% 4 P :y I |
| HOMO-2 | -6.269 | 112 A | 38% 1 d :yz Cu + 21% 4 P :z I + 16% 1 d :z ² Cu + 11% 4 P :y I |
| HOMO-3 | -6.581 | 111 A | 51% 1 d :xy Cu + 27% 4 P :x I |
| HOMO-4 | -6.590 | 110 A | 24% 1 d :x ² -y ² Cu + 18% 4 P :y I + 17% 1 d :yz Cu + 14% 1 d :z ² Cu |



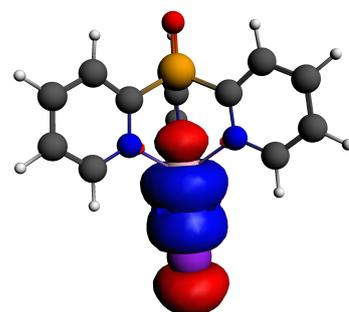
HOMO (A)



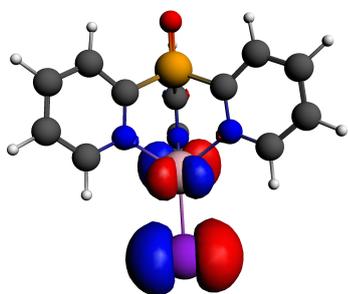
HOMO-1 (A)



HOMO-2 (A)

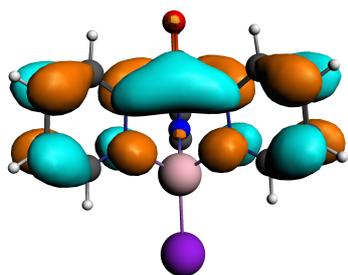


HOMO-3 (A)

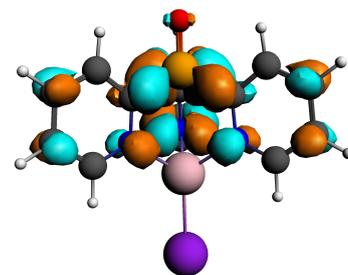


HOMO-4 (A)

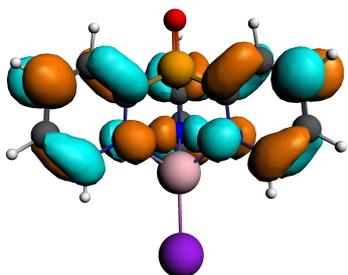
FIGURE 3.6: Les iso-surfaces des orbitales HOMOs de la symétrie C_1



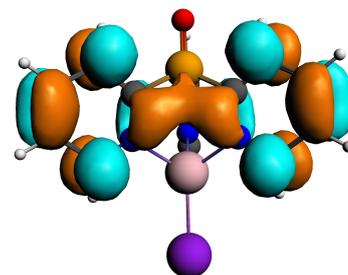
LUMO (A)



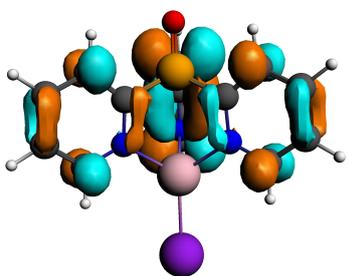
LUMO+1 (A)



LUMO+2 (A)



LUMO+3 (A)



LUMO+4 (A)

FIGURE 3.7: Les iso-surfaces des orbitales LUMOs de la symétrie C_1

3.3 Etude TD-DFT du spectre d'absorption électronique du complexe de cuivre

Nous avons étudié les cinquante premiers états excités singuliers au niveau TD-DFT avec la fonctionnelle PBE0 . Les électrons de tous les atomes ont été décrits par la base TZP ,les effets relativistes ont été ajoutés avec le formalisme ZORA.L'effet du solvant dichlorométhane a été pris en compte avec le modèle PCM.Tous les calculs ont été effectués avec le programme ""ADF"" .

3.3.1 Spectre expérimental

Le spectre d'absorption expérimental du complexe de cuivre **Figure (3.8)** est caractérisé par l'existence de trois bandes.Une bande intense observée à $\simeq 39271 \text{ cm}^{-1}$ et de deux bandes faibles sont observées à $\simeq 30.450 \text{ cm}^{-1}$ et $\simeq 23.279 \text{ cm}^{-1}$

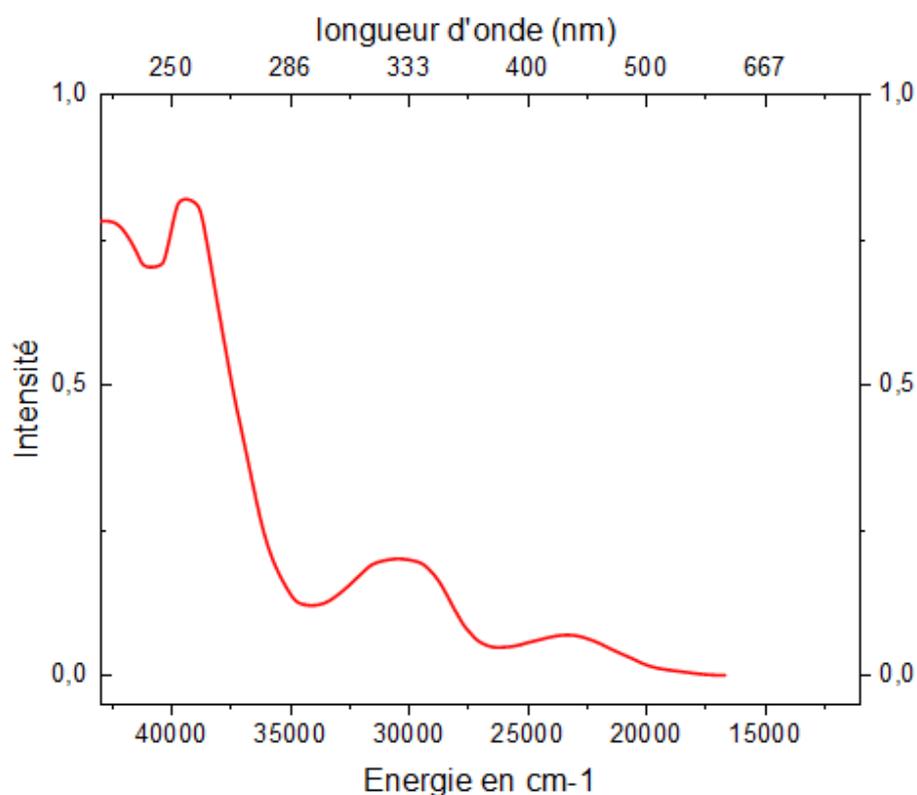


FIGURE 3.8: Spectre expérimental du complexe de cuivre

3.3.2 Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_{3v}

Le spectre d'absorption électronique **Figure (3.9)** commence à 16326 cm^{-1} . Il comporte cinq bandes différentes

Les deux états excités dégénérés S2 et S3 de symétrie E [$E= 21956 \text{ cm}^{-1}$; $f=0.0295$] possèdent un caractère mixte **MLCT/XLCT**, ils contribuent à la formation de la première bande faible calculée vers $\simeq 21936 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est assignée à la bande observée expérimentalement à 23227 cm^{-1} .

L'état excité S9 de symétrie A_2 [$E= 28249 \text{ cm}^{-1}$; $f= 0.1639E-32$] possède un caractère mixte **MLCT/XLCT** ,il contribue à la formation de la deuxième bande faible calculée vers $\simeq 28305 \text{ cm}^{-1}$. L'état excité S16 de symétrie A_1 [$E= 31098 \text{ cm}^{-1}$; $f= 0.08732$] possède un caractère mixte **MLCT/XLCT** ,il contribue à la formation de la troisième bande faible calculée vers $\simeq 31049 \text{ cm}^{-1}$ Les deux états excités dégénérés S22 et S23 de symétrie E [$E= 34659 \text{ cm}^{-1}$; $f= 0.04482$] possèdent un caractère mixte **MLCT/XLCT**, ils contribuent à la formation de la quatrième bande faible calculée vers $\simeq 34755 \text{ cm}^{-1}$. Ces trois dernières bandes sont assignées à la deuxième bande observée expérimentalement à 30494 cm^{-1}

L'état excité S44 de symétrie A_1 [$E= 41628 \text{ cm}^{-1}$; $f= 0.09852$] possède un caractère mixte **MLCT/XLCT** ,il contribue à la formation de la bande intense calculée vers $\simeq 41635 \text{ cm}^{-1}$. Cette bande est assignée à la bande intense observée à 39337 cm^{-1} .

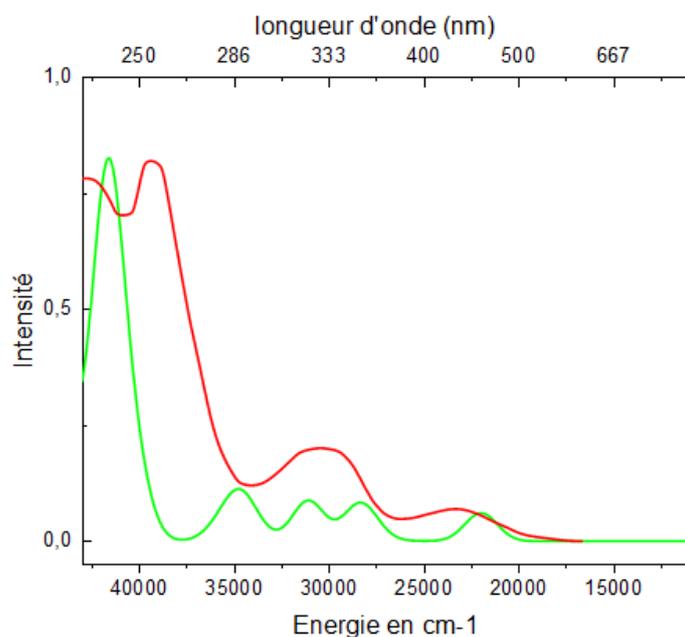


FIGURE 3.9: Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_{3v}

Tableau 3.5: Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1}) des états excités singlets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_{3v}

| Etats | Energie | Forces d'oscillateur | Excitation | Caractère | Symétrie |
|-------|---------|----------------------|-----------------|--------------|----------|
| S1 | 21266 | 0.1963E-32 | 35e -> 36e 96% | MLCT/XLCT | A2 |
| S2 | 21956 | 0.2958E-01 | 35e -> 36e 96% | MLCT/XLCT | E |
| S3 | 21956 | 0.2958E-01 | 35e -> 36e 96% | MLCT/XLCT | E |
| S4 | 22756 | 0.2713E-02 | 35e -> 36e 96% | MLCT/XLCT | A1 |
| S5 | 25972 | 0.3823E-03 | 41a1 -> 36e 98% | MLCT/XLCT | E |
| S6 | 25972 | 0.3823E-03 | 41a1 -> 36e 98% | MLCT/XLCT | E |
| S7 | 27854 | 0.1170E-01 | 35e > 4a2 92% | MLCT/XLCT | E |
| S8 | 27854 | 0.1170E-01 | 35e > 4a2 92% | MLCT/XLCT | E |
| S9 | 28249 | 0.1639E-32 | 34e -> 36e 85% | MLCT/XLCT | A2 |
| S10 | 28392 | 0.2098E-34 | 35e -> 37e 92% | MLCT/XLCT | A2 |
| S11 | 28454 | 0.3041E-01 | 34e -> 36e 90% | MLCT/XLCT | E |
| S12 | 28454 | 0.3041E-01 | 34e -> 36e 90% | MLCT/XLCT | E |
| S13 | 28829 | 0.7173E-03 | 35e -> 37e 92% | MLCT/XLCT | E |
| S14 | 28829 | 0.7173E-03 | 35e -> 37e 92% | MLCT/XLCT | E |
| S15 | 29210 | 0.2938E-02 | 35e -> 36e 96% | MLCT/XLCT | A1 |
| S16 | 31098 | 0.8732E-01 | 35e -> 37e 98% | MLCT/XLCT | A1 |
| S17 | 32027 | 0.9308E-37 | 41a1 -> 4a2 97% | MLCT/XLCT | A2 |
| S18 | 32962 | 0.1321E-03 | 41a1 -> 37e 97% | MLCT/XLCT | E |
| S19 | 32962 | 0.1321E-03 | 41a1 -> 37e 97% | MLCT/XLCT | E |
| S20 | 33718 | 0.5450E-02 | 35e -> 5a2 96% | MLCT/XLCT | E |
| S21 | 33718 | 0.5450E-02 | 35e -> 5a2 96% | MLCT/XLCT | E |
| S22 | 34659 | 0.4482E-01 | 34e -> 4a2 94% | MLCT/XLCT | E |
| S23 | 34659 | 0.4482E-01 | 34e -> 4a2 94% | MLCT/XLCT | E |
| S24 | 34971 | 0.3859E-37 | 33e -> 36e 86% | MLCT/XLCT | A2 |
| S25 | 35172 | 0.1435E-02 | 33e -> 36e 86% | MLCT/XLCT | E |
| S26 | 35172 | 0.1435E-02 | 33e -> 36e 86% | MLCT/XLCT | E |
| S27 | 35391 | 0.3143E-02 | 34e -> 36e 94% | MLCT/XLCT | A1 |
| S28 | 35599 | 0.8618E-02 | 34e -> 37e 91% | MLCT/XLCT | E |
| S19 | 35599 | 0.8618E-02 | 34e -> 37e 91% | MLCT/XLCT | E |
| S30 | 35642 | 0.1558E-32 | 34e -> 37e 92% | MLCT/XLCT | A2 |
| S31 | 35975 | 0.9782E-02 | 33e -> 36e 87% | MLCT/XLCT | A1 |
| S32 | 37893 | 0.1778E-35 | 41a1 -> 5a2 99% | MLCT/XLCT | A2 |
| S33 | 40229 | 0.1305E-01 | 35e -> 42a1 76% | MSBCT/XSBCT | E |
| | | | 35e -> 43a1 12% | MC/MXCT/XMCT | |
| S34 | 40229 | 0.1305E-01 | 35e -> 42a1 76% | MSBCT/XSBCT | E |
| | | | 35e -> 43a1 12% | MC/MXCT/XMCT | |
| S35 | 40314 | 0.6119E-01 | 34e -> 5a2 78% | MLCT/XLCT | E |
| S36 | 40314 | 0.6119E-01 | 34e -> 5a2 78% | MLCT/XLCT | E |
| S37 | 40689 | 0.6831E-04 | 33e -> 4a2 91% | MLCT/XLCT | E |
| S38 | 40689 | 0.6831E-04 | 33e -> 4a2 91% | MLCT/XLCT | E |

3.3.3 Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_s

Le spectre d'absorption électronique **Figure (3.10)** comporte cinq bandes différentes . Les trois états excités S1, S2 ,S3 possèdent un caractère mixte **MLCT/XLCT** .S1 [E= 21310 cm^{-1} ; f= 0.3537E-06] de symétrie A' et S2 [E= 21995 cm^{-1} ; f= 0.02902] de symétrie A'' ;S3[E= 21996 cm^{-1} ; f= 0.02902] de symétrie A'' , ils contribuent à la formation de la bande calculée vers $\simeq 22062 cm^{-1}$.Cette bande est assignée à la bande observée expérimentalement à 23227 cm^{-1} . L'état excité S10 [E=28426 cm^{-1} ; f=0.1603E-06] de symétrie A'' possède un caractère mixte **MLCT/XLCT** ,il contribue à la formation de la deuxième bande calculée vers $\simeq 28376 cm^{-1}$. L'état excité S16 [E=31082 cm^{-1} ; f=0.08698] de symétrie A' possède un caractère mixte **MLCT/XLCT**, il contribue à la formation de la troisième bande calculée vers $\simeq 31151 cm^{-1}$. L'état excité S22 [E=34650 cm^{-1} ; f=0.04464] de symétrie A' possède un caractère mixte **MLCT/XLCT** , il contribue à la formation de la quatrième bande calculée vers $\simeq 34872 cm^{-1}$. Ces trois derniers bandes calculées sont assignées à la bande observée expérimentalement à 30494 cm^{-1} . L'état excité S44 [E= 41684 cm^{-1} ; f= 0.07459] de symétrie A' possède un caractère mixte **MLCT/XLCT** , il contribue à la formation de la cinquième bande (une bande intense) calculée à 41651 cm^{-1} .Cette bande est assignée à la bande intense observée expérimentalement à 39337 cm^{-1}

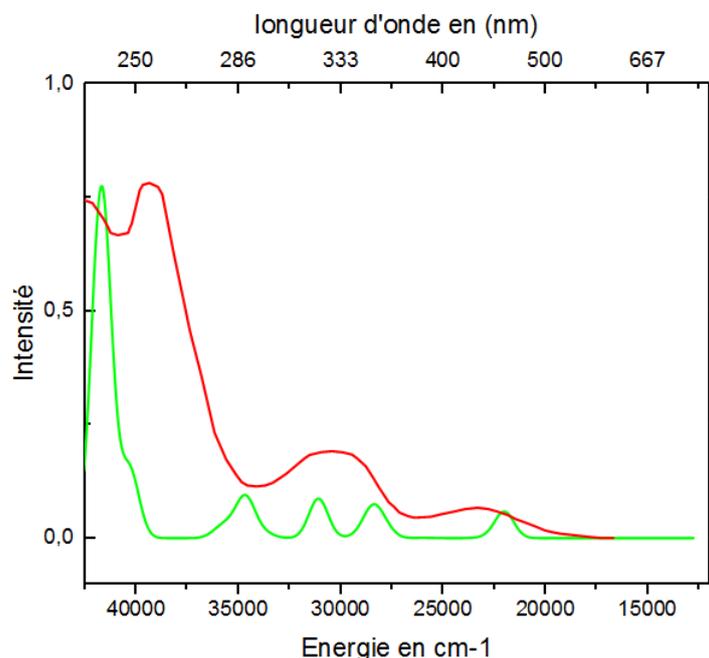


FIGURE 3.10: Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_s

Tableau 3.6: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1}) des états excités singlets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_s

| Etats | Energies | Forces d'oscillateur | Excitations | Caractères | Symétries |
|-------|----------|----------------------|--------------------------------------|------------|-----------|
| S1 | 21310 | 0.3537E-06 | 76a' -> 39a" 48% 38a" -> 77a' 48% | MLCT/XLCT | A" |
| S2 | 21995 | 0.2902E-01 | 76a' -> 77a' 48% 38a" -> 39a" 48% | MLCT/XLCT | A' |
| S3 | 21996 | 0.2900E-01 | 38a" -> 77a' 48% 76a' -> 39a" 48% | MLCT/XLCT | A" |
| S4 | 22785 | 0.2561E-02 | 38a" -> 39a" 48% 76a' -> 77a' 48% | MLCT/XLCT | A' |
| S5 | 25945 | 0.3735E-03 | 75a' -> 39a" 99% | MLCT/XLCT | A" |
| S6 | 25946 | 0.3926E-03 | 75a' -> 77a' 97% | MLCT/XLCT | A' |
| S7 | 27890 | 0.1140E-01 | 76a' -> 40a" 92% | MLCT/XLCT | A" |
| S8 | 27893 | 0.1141E-01 | 38a" -> 40a" 92% | MLCT/XLCT | A' |
| S9 | 28248 | 0.9151E-06 | 37a" -> 77a' 44% 74a' -> 39a" 43% | MLCT/XLCT | A" |
| S10 | 28426 | 0.1603E-05 | 76a' -> 41a" 48% 38a" -> 78a' 46% | MLCT/XLCT | A" |
| S11 | 28451 | 0.3030E-01 | 37a" -> 39a" 45% 74a' -> 77a' 45% | MLCT/XLCT | A' |
| S12 | 28451 | 0.3028E-01 | 74a' -> 39a" 46% 37a" -> 77a' 45% | MLCT/XLCT | A" |
| S13 | 28862 | 0.7596E-03 | 76a' -> 78a' 46% 38a" -> 41a" 46% | MLCT/XLCT | A' |
| S14 | 28862 | 0.7139E-03 | 38a" -> 78a' 47% 76a' -> 41a" 45% | MLCT/XLCT | A" |
| S15 | 29241 | 0.2903E-02 | 38a" -> 41a" 49% 76a' -> 78a' 48% | MLCT/XLCT | A' |
| S16 | 31082 | 0.8698E-01 | 74a' -> 77a' 47% 37a" -> 39a" 47% | MLCT/XLCT | A' |
| S17 | 31998 | 0.1795E-06 | 75a' -> 40a" 99% | MLCT/XLCT | A" |
| S18 | 32929 | 0.1172E-03 | 75a' -> 41a" 98% | MLCT/XLCT | A" |
| S19 | 32932 | 0.1108E-03 | 75a' -> 78a' 97% | MLCT/XLCT | A' |
| S20 | 33748 | 0.5362E-02 | 76a' -> 42a" 96% | MLCT/XLCT | A" |
| S21 | 33752 | 0.5420E-02 | 38a" -> 42a" 96% | MLCT/XLCT | A' |
| S22 | 34650 | 0.4464E-01 | 37a" -> 40a" 94% | MLCT/XLCT | A' |
| S23 | 34654 | 0.4450E-01 | 74a' -> 40a" 94% | MLCT/XLCT | A" |
| S24 | 35026 | 0.8508E-06 | 73a' -> 39a" 44% 36a" -> 77a' 41% | MLCT/XLCT | A" |
| S25 | 35228 | 0.1168E-02 | 73a' -> 77a' 44% 36a" -> 39a" 41% | MLCT/XLCT | A' |

| | | | | | |
|------|-------|------------|--|--|-----|
| S26 | 35229 | 0.1158E-02 | 36a'' -> 77a' 44% 73a' -> 39a'' 41% | MLCT/XLCT | A'' |
| S27 | 35443 | 0.2669E-02 | 36a'' -> 39a'' 44% 73a' -> 77a' 41% | MLCT/XLCT | A' |
| S28 | 35594 | 0.8869E-02 | 37a'' -> 41a'' 45% 74a' -> 78a' 44% | MLCT/XLCT | A' |
| S29 | 35594 | 0.8751E-02 | 37a'' -> 78a' 46% 74a' -> 41a'' 43% | MLCT/XLCT | A'' |
| S30 | 35635 | 0.1398E-05 | 74a' -> 41a'' 47% 37a'' -> 78a' 44% | MLCT/XLCT | A'' |
| S31 | 35970 | 0.1003E-01 | 74a' -> 78a' 43% 37a'' -> 41a'' 42% | MLCT/XLCT | A' |
| S32 | 37860 | 0.8264E-08 | 75a' -> 42a'' 99% | MLCT/XLCT | A'' |
| S33 | 40266 | 0.2075E-02 | 76a' -> 79a' 60% 37a'' -> 42a'' 17% 76a' -> 80a' 12% | MSBCT/XSBCT MLCT/XLCT MC/MXCT/XMCT | A' |
| S34 | 40268 | 0.2259E-02 | 38a'' -> 79a' 60% 74a' -> 42a'' 16% 38a'' -> 80a' 12% | MSBCT/XSBCT MLCT/XLCT MC/MXCT/XMCT | A'' |
| S35 | 40312 | 0.7262E-01 | 37a'' -> 42a'' 64% 76a' -> 79a' 18% | MLCT/XLCT MSBCT/XSBCT | A' |
| S36 | 40315 | 0.7246E-01 | 74a' -> 42a'' 65% 38a'' -> 79a' 17% | MLCT/XLCT MSBCT/XSBCT | A'' |
| S37 | 40746 | 0.1272E-03 | 73a' -> 40a'' 91% | MLCT/XLCT | A'' |
| S38 | 40753 | 0.1365E-03 | 36a'' -> 40a'' 91% | MLCT/XLCT | A' |
| S39 | 41028 | 0.1875E-02 | 76a' -> 80a' 75% 76a' -> 79a' 14% | MC/MXCT/XMCT MSBCT/XSBCT | A' |
| S40 | 41030 | 0.1989E-02 | 38a'' -> 80a' 75% 38a'' -> 79a' 14% | MC/MXCT/XMCT MSBCT/XSBCT | A'' |
| S 41 | 41260 | 0.2029E-05 | 73a' -> 41a'' 50% 36a'' -> 78a' 45% | MLCT/XLCT | A'' |
| S42 | 41408 | 0.2899E-01 | 36a'' -> 78a' 38% 73a' -> 41a'' 34% 35a'' -> 77a' 12% | MLCT/XLCT MLCT/XLCT/LLCT | A'' |
| S43 | 41408 | 0.2877E-01 | 73a' -> 78a' 37% 36a'' -> 41a'' 35% 35a'' -> 39a'' 12% | MLCT/XLCT/LLCT | A' |
| S44 | 41687 | 0.7459E-01 | 73a' -> 78a' 56% 36a'' -> 41a'' 23% | MLCT/XLCT | A' |

3.3.4 Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_1

Le spectre d'absorption électronique Figure (3.11) . Il comporte cinq bandes différentes Les deux états excité S2 et S3 de symétrie A , S2 [E= 22035 cm^{-1} ; f= 0.02515] ; S3 [E= 22039 cm^{-1} , f= 0.025634] possèdent un caractère mixte MLCT/XLCT ,ils contribuent à la formation de la première bande faible calculée vers $\simeq 21059 cm^{-1}$.Cette bande est assignée à la première bande observée expérimentalement à 23227 cm^{-1} .

L'état excité S7 de symétrie A [E= 27950 cm^{-1} , f= 0.011864] possède un caractère mixte MLCT/XLCT , il contribue à la formation de la deuxième bande faible calculée vers $\simeq 28457 cm^{-1}$. état excité S15 de symétrie A [E= 31093 cm^{-1} ; f= 0.0030] possède un caractère mixte MLCT/XLCT,il contribue à la formation de la troisième bande faible calculée vers $\simeq 31176 cm^{-1}$. L'état excité S22 de symétrie A [E= 34701 cm^{-1} ; f= 0.0442] possède un caractère mixte MLCT/XLCT ,il contribue à la formation de la quatrième bande faible calculée vers $\simeq 34721 cm^{-1}$. Ces trois dernières bandes sont assignées à la deuxième bande observée expérimentalement à 30494 cm^{-1} .

L'état excité S43 de symétrie A [E=41646 cm^{-1} ; f= 0.01781] possède un caractère mixte MLCT/XLCT ,il contribue à la formation de la cinquième bande intense calculée vers $\simeq 41604 cm^{-1}$. Cette bande est assignée à la troisième bande intense observée expérimentalement à 39337 cm^{-1} .

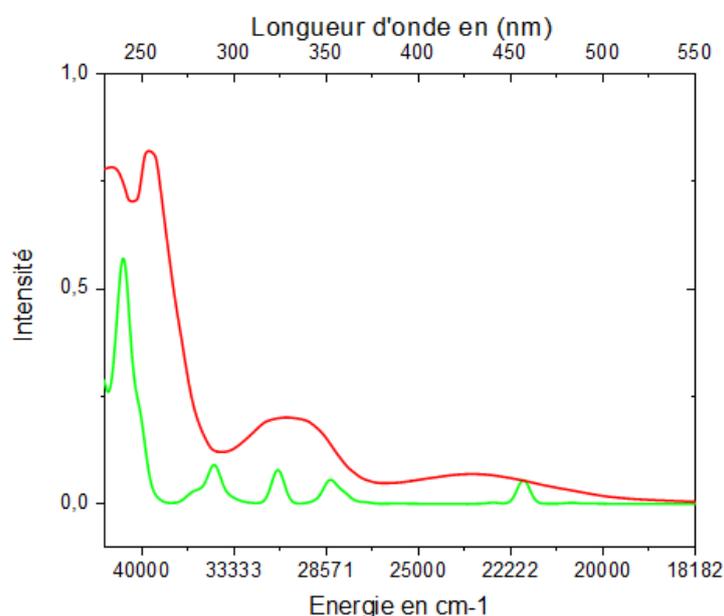


FIGURE 3.11: Spectre d'absorption électronique avec la symétrie C_1

Tableau 3.7: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1}) des états excités singlets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_1

| Etats | Energie | Forces d'oscillateur | Excitation | Caractère | Symétrie |
|-------|---------|----------------------|-------------------|-----------|----------|
| S1 | 21348 | 0.50930E-04 | 114a -> 115a 47% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 113a -> 116a 40% | MLCT/XLCT | |
| S2 | 22035 | 0.029150 | 113a -> 116a 51% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 114a -> 115a 45% | | |
| S3 | 22039 | 0.029634 | 114a -> 116a 48% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 113a -> 115a 47% | | |
| S4 | 22845 | 0.26802E-02 | 113a -> 115a 44% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 114a -> 116a 43% | | |
| S5 | 25945 | 0.35269E-03 | 112a -> 115a 96% | MLCT/XLCT | A |
| S6 | 27919 | 0.44973E-03 | 112a -> 116a 96% | MLCT/XLCT | A |
| S7 | 27950 | 0.011864 | 114a -> 117a 93% | MLCT/XLCT | A |
| S8 | 28275 | 0.011941 | 113a -> 117a 92% | MLCT/XLCT | A |
| S9 | 28474 | 0.48634E-04 | 111a -> 116a 42% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 110a -> 115a 37% | | |
| S10 | 28478 | 0.67815E-02 | 114a -> 118a 39% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 113a -> 119a 31% | | |
| S11 | 28481 | 0.028812 | 110a -> 116a 26% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 111a -> 115a 25% | | |
| | | | 111a -> 116a 20% | | |
| | | | 110a -> 115a 14% | | |
| S12 | 28908 | 0.24247E-01 | 110a -> 115a 34% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 111a -> 116a 19% | | |
| | | | 110a -> 116a 12 % | | |
| S13 | 28916 | 0.84324E-03 | 114a -> 119a 36% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 113a -> 118a 31% | | |
| | | | 113a -> 119a 12% | | |
| | | | 114a -> 118a 12% | | |
| S14 | 29292 | 0.84174E-03 | 113a -> 119a 37% | MLCT/XLCT | |
| | | | 114a -> 118a 31% | | |
| | | | 113a -> 118a 13% | | |
| | | | 114a -> 119a 12% | | |
| S15 | 31093 | 0.30540E-02 | 113a -> 118a 48% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 114a -> 119a 44% | | |
| S16 | 32012 | 0.085658 | 110a -> 116a 44% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 111a -> 115a 42% | | |
| S17 | 32942 | 0.56847E-05 | 112a -> 117a 99% | MLCT/XLCT | A |
| S18 | 32958 | 0.13735E-03 | 112a -> 118a 97% | MLCT/XLCT | A |
| S19 | 33785 | 0.88757E-04 | 112a -> 119a 97% | MLCT/XLCT | A |
| S20 | 33815 | 0.53232E-02 | 114a -> 120a 96% | MLCT/XLCT | A |

| | | | | | |
|-----|-------|-------------|-------------------|--------------|---|
| S21 | 34654 | 0.54810E-02 | 113a -> 120a 96% | MLCT/XLCT | A |
| S22 | 34701 | 0.044282 | 111a -> 117a 94% | MLCT/XLCT | A |
| S23 | 34972 | 0.044495 | 110a -> 117a 94% | MLCT/XLCT | A |
| S24 | 35178 | 0.14151E-04 | 109a -> 115a 49% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 108a -> 116a 32% | | |
| S25 | 35179 | 0.15372E-02 | 109a -> 116a 45% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 108a -> 115a 38% | | |
| S26 | 35394 | 0.14553E-02 | 108a -> 116a 49% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 109a -> 115a 35% | | |
| S27 | 35615 | 0.31747E-02 | 108a -> 115a 45% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 109a -> 116a 37% | | |
| S28 | 35618 | 0.76837E-02 | 111a -> 119a 56% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 111a -> 118a 18% | | |
| S29 | 35669 | 0.84595E-02 | 111a -> 118a 35% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 110a -> 119a 29% | | |
| | | | 111a -> 119a 18% | | |
| S30 | 36007 | 0.11788E-02 | 110a -> 118a 72% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 111a -> 119a 15% | | |
| S31 | 37878 | 0.98319E-02 | 110a -> 119a 48% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 111a -> 118a 34% | | |
| S32 | 40285 | 0.21119E-06 | 112a -> 120a 99% | MLCT/XLCT | A |
| S33 | 40325 | 0.16361E-02 | 111a -> 120a 40% | MLCT/XLCT | A |
| | | | 114a -> 121a 35% | MSBCT/XSBCT | |
| S34 | 40327 | 0.058091 | 114a -> 121a 33% | MSBCT/XSBCT | A |
| | | | 111a -> 120a 31% | MLCT/XLCT | |
| S35 | 40368 | 0.016162 | 113a -> 121a 31% | MSBCT/XSBCT | A |
| | | | 110a -> 120a 28% | MLCT/XLCT | |
| S36 | 40683 | 0.076267 | 110a -> 120a 44 % | MLCT/XLCT | A |
| | | | 113a -> 121a 37% | MSBCT/XSBCT | |
| S37 | 40714 | 0.22348E-03 | 109a -> 117a 91% | MLCT/XLCT | A |
| S38 | 40992 | 0.14728E-03 | 108a -> 117a 91% | MLCT/XLCT | A |
| S39 | 41021 | 0.17654E-02 | 114a -> 122a 74% | MC/MXCT/XMCT | A |
| | | | 114a -> 121a 16% | MSBCT/XSBCT | |
| S40 | 41220 | 0.18904E-02 | 113a -> 122a 73% | MC/MXCT/XMCT | A |
| | | | 113a -> 121a 16% | MSBCT/XSBCT | |

3.3.5 Etude théorique des états triplets les plus bas du complexe de cuivre

Symétrie C_{3v}

Malgré que les états excités triplets sont interdit ($f=0$) leur étude est très important afin d'étudier leur éclatement sous l'effet du couplage "Spin-Orbite". Les résultats obtenus sont illustrés sur les Tableaux **Tableau(3.8)**, **Tableau(3.9)**, **Tableau(3.10)** respectivement. Les onze premiers états excités triplets ont été calculés avec les symétries C_{3v} , C_s , C_1 possèdent un caractère mixte MLCT/XLCT

Le premier état excité triplet correspond à un état 3A_2 , il est calculé à 20291 cm^{-1} . Les deux états T2 et T3 de symétrie E sont dégénérés, ils ont été calculés à 20802 cm^{-1}

Tableau 3.8: les énergies des transitions verticales (cm^{-1}) des états excités triplets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_{3v}

| Etats | Energie | Excitation | Caractère | Symétrie |
|-------|---------|-----------------|-----------|----------|
| T1 | 20291 | 35e -> 36e 94% | MLCT/XLCT | A2 |
| T2 | 20802 | 35e -> 36e 93% | MLCT/XLCT | E |
| T3 | 20802 | 35e -> 36e 93% | MLCT/XLCT | E |
| T4 | 21375 | 35e -> 36e 94% | MLCT/XLCT | A1 |
| T5 | 25507 | 41a1 -> 36e 96% | MLCT/XLCT | E |
| T6 | 25507 | 41a1 -> 36e 96% | MLCT/XLCT | E |
| T7 | 26750 | 34e -> 36e 77% | MLCT/XLCT | A1 |
| | | 33e -> 36e 10% | MLCT/XLCT | |
| T8 | 27148 | 35e -> 4a2 64% | MLCT/XLCT | E |
| | | 34e -> 36e 23% | | |
| T9 | 27148 | 35e -> 4a2 64% | MLCT/XLCT | E |
| | | 34e -> 36e 23% | | |
| T10 | 27473 | 34e -> 36e 55% | MLCT/XLCT | E |
| | | 35e -> 4a2 22% | | |
| T11 | 27473 | 34e -> 36e 55% | MLCT/XLCT | E |
| | | 35e -> 4a2 22% | | |

Symétrie C_s

Nous nous remarquons dans le **Tableau(3.9)** que le premier état excité triplet correspond à un état $^3A''$, il est calculée à 20340 cm^{-1} . Les deux états excités T2 et T3 sont quasi-dégénérés, ils ont été calculés à 20851 et 20853 cm^{-1} respectivement

Tableau 3.9: Les énergies des transitions verticales (Cm^{-1}) des états excités triplets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_s

| Etats | Energie | Excitation | Caractère | Symétrie |
|-------|---------|--|-----------|----------|
| T1 | 20340 | 76a' -> 39a'' 47% 38a'' -> 77a' 46% | MLCT/XLCT | A'' |
| T2 | 20851 | 76a' -> 77a' 47% 38a'' -> 39a'' 46% | MLCT/XLCT | A' |
| T3 | 20853 | 38a'' -> 77a' 47% 76a' -> 39a'' 46% | MLCT/XLCT | A'' |
| T4 | 21427 | 38a'' -> 39a'' 47% 76a' -> 77a' 47% | MLCT/XLCT | A' |
| T5 | 25483 | 75a' -> 39a'' 96% | MLCT/XLCT | A'' |
| T6 | 25485 | 75a' -> 77a' 96% | MLCT/XLCT | A' |
| T7 | 26758 | 37a'' -> 39a'' 39% 74a' -> 77a' 38% | MLCT/XLCT | A' |
| T8 | 27183 | 76a' -> 40a'' 61% 37a'' -> 77a' 13% 74a' -> 39a'' 13% | MLCT/XLCT | A'' |
| T9 | 27186 | 38a'' -> 40a'' 61% 74a' -> 77a' 13% 37a'' -> 39a'' 13% | MLCT/XLCT | A' |
| T10 | 27484 | 37a'' -> 77a' 26% 74a' -> 39a'' 26% 76a' -> 40a'' 26% | MLCT/XLCT | A'' |

Symétrie C_1

Nous nous remarquons dans le **Tableau(3.10)** que le premier état excité triplet correspond à un état 3A , il est calculé à 20378 cm^{-1} et que le deuxième état excité triplet correspond à un état dégénéré 3A calculé à 20884 cm^{-1}

Tableau 3.10: Les énergies des transitions verticales (cm^{-1}) des états excités triplets les plus bas du complexe de cuivre et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0 avec la symétrie C_1

| Etats | Energie | Excitation | Caractère | Symétrie |
|-------|---------|--|-----------|----------|
| T1 | 20378 | 114a -> 115a 46% 113a -> 116a 38% | MLCT/XLCT | A |
| T2 | 20884 | 113a -> 116a 44% 114a -> 115a 38% | MLCT/XLCT | A |
| T3 | 20890 | 113a -> 115a 42% 114a -> 116a 41% | MLCT/XLCT | A |
| T4 | 21454 | 113a -> 115a 43% 114a -> 116a 42% | MLCT/XLCT | A |
| T5 | 25480 | 112a -> 115a 94% | MLCT/XLCT | A |
| T6 | 25511 | 112a -> 116a 94% | MLCT/XLCT | A |
| T7 | 25511 | 111a -> 115a 39% 110a -> 116a 31% | MLCT/XLCT | A |
| T8 | 27210 | 114a -> 117a 44% 113a -> 117a 16% 110a -> 116a 13% | MLCT/XLCT | A |
| T9 | 27214 | 113a -> 117a 39% 114a -> 117a 18% 110a -> 115a 11% 111a -> 116a 10% | MLCT/XLCT | A |
| T10 | 27518 | 114a -> 117a 21% 110a -> 116a 17% 111a -> 115a 16% | MLCT/XLCT | A |

3.3.6 Les effets de couplage spin-orbite sur les états triplets

Symétrie C_{3v}

Sous l'effet du couplage "Spin-Orbite". Un état triplet dans la symétrie C_{3v} donne :

$$T \rightarrow A_2 + E$$

Donc un état triplet 3A_2 donne :

$$A_2(A_2 + E) = A_1 + E$$

On remarque dans le **Tableau(3.11)** que l'état "Spin-Free" 3A_2 s'éclate sous l'effet du couplage "Spin-Orbite" donne et génère trois états spin-orbite, un de symétrie A_1 et deux états dégénérés de symétrie E . $A_1(96\%{}^3A_2) + 2E(96\%{}^3A_2)$.

Et un état triplet 3E donne :

$$E(A_2 + E) = E + A_1 + A_2 + E$$

Le deuxième état excité triplet "Spin-Free" 3E s'éclate sous l'effet du couplage "Spin-Orbite" donne et génère six états spin-orbit. $A_2(98\%{}^3E) + A_1(98\%{}^3E) + 2E(95\%{}^3E) + 2E(95\%{}^3E)$.

Tableau 3.11: Eclatement des états triplets symétrie C_{3v}

| Etats SF | Symétries SF | E (SF) | Etats SO | Compositions | E (SO) | f |
|----------|--------------|----------|----------|--------------|----------|------------|
| T1 | A2 | 20291 | 1 | A1(96%T1A2) | 20125 | 0.3500E-03 |
| | | | 2 | E(96%T1A2) | 20130 | 0.6114E-04 |
| | | | 3 | E(96%T1A2) | 20130 | 0.6114E-04 |
| T2 | E | 20802 | 1 | A2(98%T1E) | 20448 | 0.4534E-35 |
| | | | 2 | A1(98%T1E) | 20459 | 0.9523E-04 |
| | | | 3 | E(95%T1E) | 20628 | 0.1154E-02 |
| | | | 4 | E(95%T1E) | 20628 | 0.1154E-02 |
| | | | 5 | E(99%T1E) | 20867 | 0.5018E-04 |
| | | | 6 | E(99%T1E) | 20867 | 0.5018E-04 |

Symétrie C_s

Sous l'effet du couplage "Spin-Orbite". Un état triplet dans la symétrie C_s donne :

$$T \rightarrow A' + 2A''$$

Donc un état triplet ${}^3A''$ donne :

$$A''(A' + 2A'') = A'' + 2A'$$

On remarque dans le **Tableau(3.12)** que l'état "Spin-Free" ${}^3A''$ s'éclate sous l'effet du couplage "Spin-Orbite" donne $A''(96\%{}^3A'') + 2A'(96\%{}^3A'')$.

Et un état triplet ${}^3A'$ donne :

$$A'(A' + 2A'') = A' + 2A''$$

Le deuxième état état excité triplet "Spin-Free" ${}^3A'$ s'éclate sous l'effet du couplage "Spin-Orbite" donne et génère $A''(49\%{}^3A'') + A'(49\%{}^3A') + A'(94\%{}^3A'')$.

Tableau 3.12: Eclatement des états triplets symétrie C_s

| Etats SF | Symétries SF | E (SF) | Etats SO | Compositions | E (SO) | f |
|----------|--------------|----------|----------|---------------|----------|------------|
| T1 | A'' | 20340 | 1 | A'(96%T1A'') | 20171 | 0.3503E-03 |
| | | | 2 | A'(96%T1A'') | 20175 | 0.5247E-04 |
| | | | 3 | A''(96%T1A'') | 20175 | 0.5373E-04 |
| T2 | A' | 20851 | 4 | A''(49%T2A'') | 20490 | 0.4534E-35 |
| | | | 5 | A''49%T1A') | 20501 | 0.9523E-04 |
| | | | 6 | A'(94%T2A'') | 20628 | 0.1154E-02 |

Symétrie C_1

Sous l'effet du couplage "Spin-Orbite".Un état triplet dans la symétrie C_1 donne :

$$T \rightarrow 3A$$

Donc un état triplet 3A donne :

$$A(3A) = 3A$$

On remarque dans le **Tableau(3.13)** que le premier état excité triplet "Spin-Free" T1 de symétrie A calculée à 20378 cm^{-1} s'éclate sous l'effet du couplage "Spin-Orbite" donne et génère trois états spin orbite ($96\%T1A$) + ($96\%T1A$) + ($95\%T1A$).Les états "Spin-Orbite" SO_4 et SO_5 calculées à 20533 cm^{-1} et à 20544 cm^{-1} respectivement sont formées par l'éclatement des états excité triplets $T_2 T_3$.L'état SO_4 est composée de ($44\% T2A + 47\%T3A$) et l'état SO_5 est composée de ($44\% T3A+50\% T2A$).

Tableau 3.13: Eclatement des états triplets symétrie C_1

| Etats SF | Symétries SF | E (SF) | Etats SO | Compositions | E (SO) | f |
|----------|--------------|----------|----------|-----------------|----------|------------|
| T1 | A | 20378 | 1 | 96% T1A | 20210 | 0.3526E-03 |
| | | | 2 | 96% T1A | 20215 | 0.5361E-04 |
| | | | 3 | 95% T1A | 20215 | 0.5008E-04 |
| T2 | A | 20884 | 4 | 44% T2A+47% T3A | 20533 | 0.1232E-05 |
| | | | 5 | 44% T3A+50% T2A | 20544 | 0.9404E-04 |
| | | | 6 | 95% T2A | 20709 | 0.1079E-02 |
| T3 | A | 20890 | 4 | 95%T3 | 20714 | 0.1129E-02 |
| | | | 5 | 46%T3+49%T2 | 20948 | 0.5077E-04 |
| | | | 6 | 46%T2+49%T3 | 20948 | 0.3947E-04 |

3.3.7 Effet de l'éclatement des états triplets sur le début du spectre UV-vis

On remarque que le premier état "Spin-Orbite" est calculée plus bas que le premier état "Spin-Free".Donc le couplage "Spin-Orbite" a décalé le spectre "Spin-Free" vers le rouge.

Tableau 3.14: Eclatement des états triplets sur le début du spectre UV-vis

| Etat (SF et SO) | Symétrie C_{3v} | Symétrie C_s | Symétrie C_1 |
|----------------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| 1 ^{er} état Spin-Free | 21266 | 21310 | 21348 |
| 1 ^{er} état Spin-Orbite | 20125 | 20171 | 20210 |

Conclusion

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singulets et triplets les plus bas du complexe de cuivre tripode. Nous avons utilisé la méthode DFT avec la fonctionnelle hybrides PBE0. Les calculs des optimisations de géométrie donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Nous avons déterminés la nature des orbitales frontières de complexe de cuivre avec trois symétries différentes. Les orbitales occupées sont généralement localisées sur le métal et sur l'orbitale n de l'iode tandis que les orbitales inoccupées sont délocalisées sur les pyridines. Les états excités singulets calculés possèdent un caractère mixte entre le caractère de transfert de charge centré sur le métal MLCT et le caractère de transfert de charge XLCT avec des coefficients différents. Les spectres obtenus théoriquement avec les trois symétries C_{3v} , C_s et C_1 ont la même allure que le spectre expérimental. Les bandes observées expérimentalement ont été assignées, les plus faibles observées en bas du spectre correspondent à des transitions MLCT/XLCT. Tandis que la bande intense en haut du spectre correspond majoritairement à une transition LLCT. L'éclatement des états triplets sous les effets du couplage spin-orbite influe sur les états excités spin-free.

Annexe

| C_s | E | σ_h | | |
|-------|-----|------------|---------------|---------------------|
| A' | 1 | 1 | x, y, R_z | x^2, y^2, z^2, xy |
| A'' | 1 | -1 | z, R_x, R_y | yz, xz |

FIGURE 3.12: Table de caractère de groupe C_s

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | |
|----------|-----|--------|-------------|----------------------|-----------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E | 2 | -1 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ |

FIGURE 3.13: Table de caractère de groupe C_{3v}

| | |
|----------|----------|
| | E |
| A | 1 |

FIGURE 3.14: Table de caractère de groupe C_1

Résumé et Abstract

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singulets et triplets les plus bas du complexe de cuivre tripode avec les deux méthodes DFT et TD-DFT concernant les paramètres géométriques et les orbitales, les calculs donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Les spectres obtenus théoriquement avec les trois symétries C_{3v} , C_s et C_1 ont la même allure que le spectre expérimental. Les bandes observées expérimentalement ont été assignées, les plus faibles observées en bas du spectre correspondent à des transitions MLCT/XLCT. Tandis que la bande intense en haut du spectre correspond majoritairement à une transition LLCT. L'éclatement des états triplets sous les effets du couplage spin-orbite influe sur les états excités spin-free.

Abstract

The main objective of this work is the theoretical study of the excited states singular and triplets of the tripod copper complex with the two methods DFT and TD-DFT concern the geometrical parameters and the orbital, the calculations generally give satisfactory results And close to the experimental results. The spectra theoretically obtained with the three symmetries C_{3v} , C_s and C_1 have the same appearance as the experimental spectrum. The experimentally observed bands were assigned, the lowest observed at the bottom of the spectrum correspond to MLCT / XLCT transitions. While the intense band at the top of the spectrum mostly corresponds to an LLCT transition. The bursting of triplet states under the effects of spin-orbit coupling influences spin-free excited states.

Bibliographie

- [1] TimoGneuß. et a markus j. leitl,b lars h. finger,a nicholas rau,ahartmutyersin*b and jörgsun-dermeyer*al. *Dalton Trans*, 44, 8506–8520, 2015.
- [2] L. Messaadia, Université El-Hadj Lakhder , Batna, 2005.
- [3] E. Schrödinger. *Ann. Phys*, 79,361,489, 1926.
- [4] J.R Born, D ; Oppenheimer. *Ann.Phys. Rev*, 84, 457, 1927.
- [5] J. C. Slater. . *Phys. Rev*, 34, 1293, 1929.
- [6] C. C. J. Roothan. *Rev . Mod . Phys*, 31, 179, 1960.
- [7] Houari Brahim, Université de Strasbourg, 2013.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Phys. Rev*, 136, B864, 1964.
- [9] M. Chолthausen W. Koch. "a chemist's guide to density functional theory", 2000.
- [10] Proc. Camb Dirac. P. A. M. *Phil. Soc*, 26 :376, 1930.
- [11] R. O. Jones et al. Local-density-derived semiempirical pseudopotentials :. *Phys. Rev*, B 51, 17398, 1995.
- [12] R. O. Jones et al. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys*, 61, 689, 1989.
- [13] J. P. Perdew et al. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*, 77, 3865, 1996.
- [14] A. D. Becke. Densityfunctional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chern. Phys*, 98, 71, 1993.
- [15] Ch. Lee et al. Development of the colic-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev*, B 37, 785, 1988.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev*, 140, 1133, 1965.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.

- [18] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, 140, 1133, 1965.
- [19] http://www.lachimie.fr/analytique/uv/spectrometrie_UV.php.
- [20] E.Brémond. Thèse de doctorat, Univ Pierre et Marie Curie Paris VI, 2012.