

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



MÉMOIRE

présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Spécialité : Physique

Option : Spectroscopie moléculaire

Présenté par

M^{elle} Guelai Amina

Sur le thème

**Étude théorique des propriétés structurales et des spectres
d'absorption de quelques composés à intérêt pharmaceutique**

Soutenu le 11 Juin 2017 devant la commission du jury, composée du :

Président :	Mr M. BOUTALEB	Maître de Conférences B à l'université de Saida
Examineurs :	Mme A. MOSTFAI	Maître de Conférences A à l'université de Saida
	Mr M. EL-KEURTI	Professeur à l'université de Saida
Encadreur :	Mr H. BRAHIM	Maître de Conférences A à l'université de Saida

Remerciement

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

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

J'adresse également le plus sincères remerciement à Monsieur M. BOUTALEB MCB à l'université Dr Moulay Tahar qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Madame A. MOSTFAI MCA à l'université Dr Moulay Tahar et Monsieur M. EL-KEURTI Professeur à l'université Dr Moulay Tahar qui ont bien voulu assurer la tâche d'examineurs de mon travail ; je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes enseignants durant les 5 années qui m'ont conduit à l'obtention de mon Master ; leurs entières disponibilités, Leurs aides et leurs conseils ont été pour moi un point fort dans la réussite de mes études !!

MERCI...

Dédicace

Rien n'est aussi beau à offrir le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce mémoire :

À *mon cher père* qui a souhaité vivre pour longtemps juste pour nous voir qu'est-ce que nous allons devenir, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie, que dieu le protège.

À la bougie qui a éclairé mon chemin depuis ma naissance, à celle dont j'ai prononcé le premier mot, source de ma vie et de mon bonheur, à *ma mère* que dieu la protège.

« je suis reconnaissant envers ceux qui m'ont répondu "non" grâce à eux je l'ai fait moi-même. »Albert Einstein

Table des matières

Introduction générale	1
1 Méthodologie	3
1.1 Contexte théorique général sur l'hamiltonien	3
1.1.1 L'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps	3
1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer	4
1.1.3 Les méthodes ab initio	7
1.2 Le problème du choix de l'ensemble de base	17
1.2.1 Fonctions de Slater	17
1.2.2 Fonctions Gaussiennes	17
1.2.3 Classification des bases	18
1.3 pseudopotentiels atomiques	20
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	21
1.4.1 fondements de la théorie	21
1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	23
1.4.3 Méthodologie de Kohn-Sham	24
1.4.4 Fonctionnelles d'échange et corrélation	26
1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	28
2 Généralités sur la spectroscopie	30
2.1 Absorption de la lumière	30
2.2 Règles de sélection	31
2.3 Fondamentales de la spectroscopie UV-Visible	31
2.3.1 Diagramme de Jablonski	32
2.3.2 Types des états excités et multiplicité de spin	33
2.3.3 Nature de transitions et états excités d'intérêt	33

2.3.4	OM caractéristiques des complexes de coordination	35
2.3.5	Théorie du champ cristallin	37
2.3.6	mécanisme de phénomène de transfert de charge	38
2.3.7	Spectre d'absorption UV-Visible	39
2.3.8	Allure du spectre UV-Visible	40
2.3.9	Solvatochromisme	41
2.4	Généralités sur la spectroscopie infrarouge	42
2.4.1	Spectre IR	43
2.4.2	Allure du spectre IR	43
3	Résultats et discussions	44
3.1	Les détails de calculs	44
3.2	Synthèse et description de la structure	45
3.3	Étude de la géométrie	46
3.3.1	Étude géométrique du complexe Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl] pheno- lato Nickel(II)	47
3.3.2	Étude géométrique du complexe Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palla- dium(II)	49
3.4	Étude orbitale	50
3.4.1	Étude orbitale du complexe Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl] phenolato Nickel(II)	50
3.4.2	Étude orbitale du complexe Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palladium(II)	56
3.5	Étude théorique de spectres d'absorption UV-Visible et Infra-rouge des complexes	62
3.5.1	Étude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe Di-[2- allyliminomethyl-4-methyl] phenolato Nickel(II)	62
3.5.2	Étude théorique de spectre d'absorption électronique du complexe Di-[2- allyliminomethyl] phenolato Palladium(II)	75
3.5.3	Spectre d'absorption IR du complexe Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl] phenolato Nickel(II)	87
3.5.4	Spectre d'absorption IR du complexe Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palladium(II)	88
	Conclusion	90

Liste des figures

1.1	Illustration schématique de la procédure HF-SCF.	14
1.2	Approximation d'une fonction de Slater par une, deux trois et quatre gaussiennes.	18
2.1	Diagramme de Jablonski.	32
2.2	Représentation des états électroniques Singulet (S=0) et Triplet (S=1). (HO orbitale plus haute occupée; BV orbitale plus basse vacante).	33
2.3	Les différents types de transitions électroniques.	34
2.4	Différents types de transitions de transfert de charge.	35
2.5	Diagramme des OM caractéristiques des complexes de coordination à l'état fondamental.	36
2.6	Représentation de levée de dégénérescence.	38
2.7	Les états excités des composés de coordination.	38
2.8	Obtention d'un spectre de type « pic » (à gauche) et exemple de spectre convolué (à droite).	41
2.9	Schéma présentant les termes liés au solvatochromisme.	42
3.1	Liaisons synthétiques pour la préparation des complexes.	46
3.2	Structure optimisée du complexe 1. Les numéros sur les atomes correspondent à ceux référencés dans le tableau (3.1)	47
3.3	Structure optimisée du complexe 2. Les numéros sur les atomes correspondent à ceux référencés dans le tableau (3.2)	49
3.4	les isosurfaces des OMs du complexe 1 à l'état gaz obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.	54
3.5	les isosurfaces des OMs du complexe 1 avec le solvant obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.	55

3.6	les isosurfaces des OMs du complexe 1 avec le solvant obtenues avec la fonctionnelle mPW91PW.	56
3.7	les isosurfaces des OMs du complexe 2 à l'état gaz obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.	59
3.8	les isosurfaces des OMs du complexe 2 avec le solvant obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.	60
3.9	les isosurfaces des OMs du complexe 2 avec solvant obtenues avec la fonctionnelle mPW91PW.	61
3.10	Spectre expérimental du complexe 1.	62
3.11	Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 1 à l'état gaz calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].	66
3.12	Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 1 dans le méthanol calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].	69
3.13	Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 1 dans le méthanol calculé au niveau TD-mPW91PW (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].	72
3.14	Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 1 avec et sans solvant obtenus au niveau TD-DFT/B3LYP	73
3.15	Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 1 solvaté dans le méthanol obtenus au niveau TD-DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.	74
3.16	Spectre expérimental du complexe 2.	75
3.17	Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 2 à l'état gaz calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].	79
3.18	Le spectre d'absorption UV-vis du Complexe 2 dans le méthanol calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres vertes) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].	82

3.19	Le spectre d'absorption UV-vis du Complexe 2 dans le méthanol calculé au niveau TD-mPW91PW (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres noires) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].	85
3.20	Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 2 avec et sans solvant obtenus au niveau TD-DFT/B3LYP. . .	86
3.21	Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 2 solvaté dans le méthanol obtenus au niveau TD-DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.	87
3.22	Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge du complexe 1 en présence de solvant obtenus au niveau DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.	88
3.23	Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge du complexe 2 en présence de solvant obtenus au niveau DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.	89

Liste des tableaux

3.1	Données expérimentales et paramètres structuraux du complexe 1 à l'état gaz calculés par la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.	47
3.2	Données expérimentales et paramètres structuraux du complexe 2 à l'état gaz calculés par la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.	49
3.3	Les HOMOs et LUMOs d'intérêt avec leurs énergies (en eV), leurs caractères (en %) et leurs symétries du complexe 1 à l'état gaz obtenues avec la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.	50
3.4	Les HOMOs et LUMOs d'intérêt avec leurs énergies (en eV), leurs caractères (en %) et leurs symétries du complexe 2 à l'état gaz obtenues avec la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.	56
3.5	Caractéristiques du spectre expérimental du complexe 1.	63
3.6	Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 1 à l'état gaz et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	63
3.7	Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 1 solvato dans le méthanol et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	66
3.8	Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 1 dans le méthanol et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/mPW91PW.	69
3.9	Caractéristiques du spectre expérimental du complexe 2.	75
3.10	Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 2 à l'état gaz et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	76

3.11 Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 2 dans le méthanol et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.	79
3.12 Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 2 dans le méthanol et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/mPW91PW.	82

Glossaire

Sigles et acronymes

AO	Atomic Orbitals ou Orbitales atomiques
B3LYP	Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr
DFT	Density Functional Theory ou théorie de la fonctionnelle de la densité
GGA	Generalized Gradient Approximation ou Approximation du Gradient Généralisé
HF	Hartree-Fock
HOMO (ou HO)	Highest Occupied Molecular Orbital ou Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée
IR	Infrarouge
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic orbitals ou combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LDA	Local Density Approximation ou Approximation de la Densité Locale
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfer ou Transfert de Charge d'un Ligand vers un autre Ligand
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer ou Transfert de Charge d'un Ligand vers le métal
LUMO (ou BV)	Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante

MC	Metal Centered ou redistribution de charge centrée sur le métal
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
mPW91PW	Perdew Wang 1991 modifiée
MO	Molecular Orbital ou Orbitale Moléculaire
PCM	Polarizable Cntinuum Model ou modèle du continuum polarisable
SCF	Self Consistent Field ou champ auto-cohérent
SV	Split-Valence
TD-DFT	Time Dependant DFT ou DFT Dépendante du temps
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

Formules chimiques

Allyl	se réfère au groupe fonctionnel allyle ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)
meOH	méthanol
NCH-mePhen (complexe 1)	[N-(2-methyl)-4-méthyl] Phénolate
NCH-Phen (complexe 2)	[N-(2-methyl)] phénolate

Introduction générale

Les complexes de métaux communs de Schiff jouent un rôle important dans la chimie inorganique car elles forment facilement des complexes stables avec la plupart des ions métalliques de transition [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Le fort potentiel de stabilité de ces complexes avec différents états d'oxydation a étendu l'application de ces composés dans une large gamme. L'activité catalytique de ces complexes a été analysée de manière critique dans diverses réactions tels que la polymérisation, l'oxydation, l'époxydation, la réduction des cétones, l'alkylation allylique et Michael Réactions d'addition [4, 8, 9, 10, 11, 12]. Outre les applications catalytiques des composés de base de Schiff, ils sont une classe importante de composés dans le domaine de la médecine et de la pharmacie . Ils montrent des applications et des propriétés potentielles telles que les activités anticancéreuses, anticonvulsivantes, antitumorales, antifongiques, antibactériennes, antituberculeuses, antioxydantes, antipaludiques, anti-inflammatoires et anti-VIH [5, 13, 14].

Bien que de nombreux complexes avec différentes structures aient été synthétisés et Caractérisé, rapporte des ligands de base de Schiff et des complexes dérivés d'une amine contenant une terminaison Groupe allyle sont rares [15], [16]. L'équipe des expérimentateurs dirigée par Hadi Amiri Rudbari [17] ont récemment signalé la synthèse des complexes de base de schiff, Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl] phenolato Nickel(II) de formule brute $C_{22}H_{24}N_2O_2Ni$ et Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palladium(II) $C_{20}H_{20}N_2O_2Pd$, ainsi que la caractérisation par une analyse de rayons x et l'étude des propriétés photophysiques de ces complexes.

Notre objectif est l'étude théorique des propriétés géométriques, orbitales et photophysiques des deux complexes synthétisés avec la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps (DFT) et dépendante du temps (TDDFT). Les résultats obtenus seront comparés avec l'expérience.

Après une introduction générale, ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

le premier chapitre est dédié aux méthodes employées et les approximations nécessaires à la résolution du problème électronique du système à plusieurs corps. Dans ce chapitre, nous donnerons un exposé détaillé des méthodes "ab initio", les plus largement utilisées, et ce en définissant tout le bagage théorique qui va avec. De ce qui suit, nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement la formulation et la mise en œuvre d'autres méthodes, la DFT et la TDDFT pour étudier les différentes propriétés géométriques et électroniques des deux complexes.

Le deuxième chapitre, lui aussi de caractère théorique, a pour vocation d'introduire certaines généralités concernant les spectroscopies d'absorption utilisées dans l'analyse de nos complexes.

Dans le troisième chapitre nous discuterons en détail les résultats obtenus. Nous présenterons aussi une étude comparative entre les méthodes employées et entre le milieu du système étudié (gaz & solvant). Nos résultats seront comparés avec l'expérience.

Finalement une conclusion générale résumant l'ensemble de résultats obtenus est donnée.

Chapitre 1

Méthodologie

1.1 Contexte théorique général sur l'hamiltonien

1.1.1 L'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps

Le système moléculaire décrit comme un ensemble de noyaux atomiques autour desquels gravitent des électrons, eux même décrits explicitement en fonction de leur probabilité de présence en un point et de leurs interactions via des forces coulombiennes électrostatique.

Pour un système composé de N électrons (de coordonnées r_i , de charge e et de masse m_e) en interaction dans un champ de M noyaux (de coordonnées R_a , de charges Z_a et de masse m_a). L'opérateur Hamiltonien s'exprime sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes d'énergie cinétique et potentielle (électrostatique) :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-el}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} + \hat{V}_{\text{el-el}} \quad (1.1)$$

Où nous avons identifié les opérateurs,

$$\hat{T}_{\text{el}} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad \text{est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des } N \text{ électrons,}$$

$$\hat{T}_{\text{noy}} = - \sum_a^M \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 \quad \text{est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des } M \text{ noyaux,}$$

$$\hat{V}_{\text{noy-el}} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \quad \text{est l'opérateur associé à l'attraction coulombienne électron-noyau ,}$$

$\widehat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$ est l'opérateur associé à la répulsion coulombienne inter-nucléaire,

$\widehat{V}_{\text{el-el}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$ est l'opérateur associé à la répulsion coulombienne inter-électronique.

où $\frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}}, \frac{1}{|R_a - R_b|} = \frac{1}{R_{ab}}, \frac{1}{|r_i - R_a|} = \frac{1}{r_{ia}}$

Les opérateurs laplaciens ∇_i^2 et ∇_a^2 impliquent une dérivation par rapport aux coordonnées de l'i-ème électron et de l'a-ème noyau.

À partir de cet Hamiltonien, on peut dériver les propriétés du système en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\widehat{H}\Psi_n(x, R) = E_n\Psi_n(x, R) \quad (1.2)$$

où $\Psi_n(x, R)$ représente la fonction d'onde du n-ème état du système, qui dépend des 3N coordonnées spatiales $\{r_i\}$ et des N coordonnées de spin $\{s_i\}$ des électrons et des 3M coordonnées spatiales des noyaux, et, E_n est l'énergie de l'état décrit par Ψ_n .

La résolution exacte de l'équation (1.2) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes Hydrogénoïde. Pour les systèmes polyélectroniques, la complexité du problème serait trop importante, elle provient du terme d'interaction interélectronique ($1/r_{ij}$) décrit par l'action de l'hamiltonien sur la fonction d'onde, qui impose la non séparabilité des variables, c'est un problème à plusieurs-corps pour lequel aucune solution analytique n'est connue à l'heure actuelle. Afin de contourner cette difficulté, il est nécessaire de recourir à des approximations portant soit sur l'hamiltonien soit sur la forme de la fonction d'onde elle-même.

1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Nous cherchons à trouver la solution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps, autrement dit à trouver l'ensemble des $\Psi_n(x, R)$ fonctions propres et E_n valeurs propres de l'opérateur hamiltonien d'un système à plusieurs particules.

L'opérateur hamiltonien pour les N électrons et les M noyaux peut être réécrit en unités atomiques ($\hbar = m_e = e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$), comme :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{2m_a} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (1.3)$$

Dans l'équation (1.3), on remarque qu'une partie de l'Hamiltonien dépend uniquement des noyaux. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{\text{elec}} - \sum_a^M \frac{1}{2m_a} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \\ &= \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Avec l'Hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} défini comme :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{noy-el}} \quad (1.5)$$

Si l'on prend en compte le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, par exemple, le noyau le plus léger, celui de l'hydrogène, est 1800 fois plus massif qu'un électron. On peut affirmer que l'énergie cinétique des noyaux est quasiment négligeable vis-à-vis de celle des électrons. Ce qui implique que les électrons se déplacent considérablement plus rapidement que les noyaux. On peut approximer les noyaux comme étant une matrice fixe autour de laquelle se déplacent les électrons. C'est ce qu'on appelle **l'approximation de Born-Oppenheimer**.

Compte tenu de cette hypothèse, l'énergie cinétique des noyaux est approximée à zéro et les interactions entre les noyaux deviennent alors une constante. L'Hamiltonien se réduit donc à l'Hamiltonien électronique, et la solution de l'équation de Schrödinger est donnée par la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} et l'énergie électronique E_{elec} :

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (1.6)$$

La fonction d'onde électronique Ψ_{elec} , qui décrit les états électroniques, dépend explicitement des coordonnées électroniques, mais paramétriquement des coordonnées nucléaires :

$\Psi_{\text{elec}} = \Psi_{\text{elec}}(\{x_i\}; \{R_a\})$. Cette dépendance est due au terme de potentiel attractif exercé sur les électrons par les noyaux.

Une fois résolu le problème électronique, il est alors possible de résoudre le problème du mouvement nucléaire, en ajoutant à l'Hamiltonien électronique le terme de répulsion entre les noyaux $\widehat{V}_{\text{noy-noy}}$:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{\text{elec}} + \widehat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (1.7)$$

Le problème peut être exprimé comme :

$$\left(\widehat{H}_{\text{elec}} + \widehat{V}_{\text{noy-noy}} \right) \Psi_{\text{elec}} = E \{R_a\} \Psi_{\text{elec}} \quad (1.8)$$

$E \{R_a\}$, provoquée par le champ des électrons, et qui dépend des positions nucléaires.

Pour une approximation plus adéquate, il est préférable de tenir compte du mouvement des noyaux. Soit \widehat{H}_{nuc} l'Hamiltonien nucléaire défini par :

$$\widehat{H}_{\text{nuc}} = - \sum_a^M \frac{\nabla_a^2}{2m_a} + E(\{R_a\}) \quad (1.9)$$

La fonction d'onde nucléaire est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\widehat{H}_{\text{nuc}} \Psi_{\text{nuc}} = E \Psi_{\text{nuc}} \quad (1.10)$$

La quantité E dans l'équation (1.10) est l'énergie totale du système.

Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde peut se mettre sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, une électronique et une nucléaire .

$$\Psi = \Psi_{\text{elec}}(x_i; \{R_a\}) \Psi_{\text{nuc}}(\{R_a\}) \quad (1.11)$$

Toutefois, résoudre l'équation de Schrödinger, même dans l'approximation de Born-Oppenheimer, est un problème extrêmement complexe lors que le mouvement des électrons et des noyaux est traité séparément.

1.1.3 Les méthodes ab initio

1.1.3.1 La méthode de Hartree-Fock

Cette méthode a été développée vers la fin des années 1920 et début de 1930 à partir des travaux d'Hartree [18], qui exprima que les électrons peuvent être considérés complètement indépendants les uns des autres. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation d'Hartree comme celle qui représente le restant des interactions entre les électrons. Une des interactions manquante est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange de coordonnées de n'importe quels deux électrons.

Principe d'exclusion de Pauli :

Étant des particules quantiques, les électrons obéissent au principe d'exclusion de Pauli, qui est la conséquence directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde, c'est-à-dire, qu'elle doit changer de signe par rapport à la permutation de deux électrons quels qu'ils soient, et qui impose la prise en compte des effets appelés d'échange des coordonnées de deux électrons dans la fonction d'onde. Ceci menant à décrire :

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, x_i, \dots, x_N) \quad (1.12)$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de i et de j . Cette condition est remplie par des particules indiscernables à spin demi-entier $\pm\frac{1}{2}$, appelées fermions. La conséquence essentielle de ce principe en est que l'impossibilité pour deux électrons de spin parallèle de se trouver, en même temps, dans une même région de l'espace.

Orbitales et déterminants de Slater :

La fonction d'onde, dans l'esprit du modèle de Hartree, est considérée comme un produit de fonctions mono-électroniques sont appelées spin-orbitales $\chi(x)$. Les spin-orbitales sont considérées comme le produit de la contribution spatiale et de celle de spin. Dans le cas électronique, l'opérateur de spin a deux fonctions propres orthonormales $\alpha(s)$ et $\beta(s)$, de telle façon qu'à partir de chaque orbitale spatiale deux spin-orbitales différentes peuvent être formées :

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(r) \\ \psi(r)\beta(r) \end{cases} \quad (1.13)$$

Les spin-orbitales sont des fonctions orthonormales :

$$\int \chi_i^*(x) \chi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (1.14)$$

Une fonction construite comme un produit de spin-orbitales est connue comme produit d'Hartree, Ψ^{PH} ,

$$\Psi^{PH}(x_1, \dots, x_i, x_i, \dots, x_N) = \prod_i \chi_i(x_i) \quad (1.15)$$

Il s'agit d'une fonction d'onde d'électrons indépendants (non corrélés), puisque :

$$|\Psi^{PH}(x_1, \dots, x_i, x_i, \dots, x_N)|^2 = |\chi_1(x_1)|^2 |\chi_2(x_2)|^2 \dots |\chi_N(x_N)|^2 \quad (1.16)$$

Or, Ψ^{PH} ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli. Il est alors nécessaire de prendre une combinaison linéaire de produits d'Hartree, connue comme un produit antisymétrisé d'orbitales de spin qui peut être représenté par un déterminant de la forme :

$$\Psi^{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.17)$$

Cette fonction est appelée déterminant de Slater et le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction. Ce genre de fonction prend en compte de façon exacte l'invariabilité de $|\Psi|^2$ lors de l'échange des coordonnées (spatiales et de spin) de deux électrons quelconques et introduit ainsi exactement les effets d'échange électronique. Un déterminant de Slater inclut donc une corrélation cohérente d'échange, ce qui veut dire que le mouvement de deux électrons de spin parallèle est corrélé. Si deux électrons de spin parallèle se trouvent dans des orbitales spatiales différentes, la fonction d'onde contient des termes croisés qui dépendent des coordonnées de ces deux électrons. À l'inverse, si les deux électrons de spin parallèle se trouvent tous les deux dans une même orbitale spatiale, c'est-à-dire qu'ils ont la même probabilité de se trouver dans la même région de l'espace, la fonction d'onde $\Psi(x_1, \dots, x_i, x_i, \dots, x_N)$ est nulle.

L'approximation d'Hartree-Fock :

On considère un hamiltonien électronique d'un système à N électrons peut être exprimé à l'aide des hamiltoniens mono-électroniques \hat{h}_i de la manière suivante :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \hat{V}_{ij}, \quad (1.18)$$

où

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(r_i, \mathbf{R}) \quad (1.19)$$

est un opérateur à un seul électron, $V_{\text{ext}}(r_i, \mathbf{R})$ étant le potentiel coulombien ressenti par l'électron i dû à l'ensemble des M noyaux et \hat{V}_{ij} représente une contribution à deux électrons.

La valeur moyenne de l'énergie pour cet opérateur agissant sur un déterminant de Slater est :

$$E^{\text{HF}} = \int \Psi^{*DS} \hat{H} \Psi^{DS} d\tau = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (1.20)$$

où

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(x_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(r_i, \mathbf{R}) \right) \chi_i(x_i) dx_i \quad (1.21)$$

$$\langle ii | jj \rangle = \iint \chi_i^*(x_i) \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_i) \chi_j(x_j) dx_i dx_j \quad (1.22)$$

$$\langle ij | ji \rangle = \iint \chi_i^*(x_i) \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(x_i) \chi_i(x_j) dx_i dx_j \quad (1.23)$$

On peut réécrire l'équation (1.20) comme :

$$E^{\text{HF}} = \sum_i E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.24)$$

où E_{ii} sont des contributions mono-électroniques à l'énergie et nous avons défini les intégrales coulombienne $J_{ij} \equiv \langle ii | jj \rangle$ et d'échange $K_{ij} \equiv \langle ij | ji \rangle$ qui représentent l'interaction entre paires d'électrons.

L'énergie associée à la quantité J_{ij} est correspondre à la répulsion entre deux distributions de charge d'électrons $\chi_i^*(x_1) \chi_i(x_1)$, et celle de l'électron 2 $\chi_j^*(x_2) \chi_j(x_2)$. De son côté, l'énergie associée aux intégrales d'échange K_{ij} n'a pas d'analogie classique. Elle représente une énergie de stabilisation additionnelle qui est une conséquence de l'antisymétrisation de la fonction d'onde et qui peut être interprétée en termes du principe d'exclusion de Pauli.

Il faut noter que, dans l'équation (1.24), nous n'incluons pas des termes nucléaires dans le calcul de l'énergie, étant donné qu'ils sont constants dans l'approximation BO et n'affectent pas le développement mathématique des équations et nous avons inclus le terme $i = j$ dans la partie dépendante des coordonnées des paires d'électrons notamment car $K_{ii} = J_{jj}$.

L'énergie HF de l'état fondamental est donnée par l'expression :

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (1.25)$$

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi_1 \Psi_2 \Psi_3 \dots\rangle \quad (1.26)$$

Les équations de Hartree-Fock :

La procédure de minimisation de E^{HF} par rapport aux spin-orbitales produit un ensemble d'équations à un électron qui, après diagonalisation de spin-orbitales, peuvent être écrites comme :

$$\hat{F}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.27)$$

Ces équations nommées *les équations de Hartree-Fock*, déterminent les meilleures spin-orbitales : Les χ_i dont l'énergie E^{HF} atteint sa valeur minimale.

Les équations de HF (1.27) ayant les multiplicateurs de Lagrange ε_i en tant que valeurs propres de l'opérateur de Fock \hat{F}_i , qui est un opérateur affectif à un seul électron :

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \hat{V}_i^{\text{HF}} \quad (1.28)$$

avec

$$\hat{V}_i^{\text{HF}}(x_i) = \sum_j (\hat{J}_j(x_i) - \hat{K}_j(x_i)) \quad (1.29)$$

et dont les valeurs propres, les multiplicateurs ε_i

$$\varepsilon_i = E_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.30)$$

ont l'interprétation physique d'*énergie orbitales*.

Le potentiel d'Hartree-Fock, \hat{V}_i^{HF} (1.29), dénote le potentiel répulsif moyen ressenti par l' i -ème électron dû aux $N - 1$ autres électrons.

Cette méthode ne permet pas de trouver une énergie exacte. Bien que la procédure permette la prise en compte partielle des interactions d'échange, elle néglige complètement la corrélation électronique car le potentiel complexe d'interactions des paires d'électrons de l'Hamiltonien exact (1.3), est remplacé par le potentiel simple d'un électron \widehat{V}_i^{HF} où la répulsion électron-électron n'est prise en compte qu'en moyenne. On dit que **la méthode HF est méthode de champ moyen**.

Le modèle de Hartree-Fock à couche fermée :

Le système à nombre pair d'électrons, appelé système à couche fermée. Il est possible d'utiliser le formalisme HF restreint (RHF) dans lequel les orbitales moléculaires α et β possèdent une partie d'espace identique tandis que seule la partie de spin peut varier. Donc ce système est décrit en termes d'une fonctions d'onde à $N/2$ orbitales spatiales doublement occupées.

Dans ce cas-là ; on obtient les équations suivantes :

$$\underbrace{\left[\hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right]}_{\text{opérateur de Fock}} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.31)$$

1.1.3.2 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

Pour résoudre ces équations de HF (1.31) indépendantes du spin, dans le cas des molécules, on peut développer la fonction d'espace ψ_i comme une combinaison linéaire d'un ensemble de K fonctions de base spatiales $\{\phi_\mu(r)\}$ centrées sur les atomes, Le choix de l'ensemble de base sera abordé en détails dans la section (1.2).

Le fait de construire les orbitales spatiales $\{\psi_i\}$ à partir d'un ensemble de fonctions $\{\phi_\mu\}$ est à la base des concepts d'orbitales moléculaires (ψ_i) et atomiques (ϕ_μ), et en conséquence on dit que les orbitales ψ_i sont une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO-Linear Combination of Atomic Orbitals) Les OMs sont alors développées comme :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{K_{\text{base}}} c_{\mu i} \phi_\mu \quad (1.32)$$

où K_{base} est le nombre total d'orbitales atomique utilisé pour présenter une orbitale moléculaire, si ce nombre est infini on dit que l'ensemble de base est complet est le développement est exact.

Le problème de calculer les orbitales spatiales de HF se réduit au calcul des coefficients de développement $c_{\mu i}$. On peut obtenir une équation matricielle pour ces coefficients en substituant le développement linéaire (1.32) dans l'équation de HF (1.27), en la multipliant par ϕ_v^* , et en l'intégrant sur tout l'espace :

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} F_{\mu v} = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} S_{\mu v} \quad (1.33)$$

Qui correspond sous forme matricielle à :

$$F.C = S.C.\varepsilon \quad (1.34)$$

où S est la matrice de recouvrement du système, C est la matrice contenant les coefficients des OM sur la base des OA. Ces deux matrices sont définies par leurs éléments :

$$S_{\mu v} = \int \psi_{\mu}^* \psi_v dr_1 = \langle \mu | v \rangle \quad (1.35)$$

$$(C)_{\mu i} = c_{\mu i} \quad (1.36)$$

Avec cette base, un élément de la matrice de Fock s'écrit :

$$F_{\mu v} = \hat{H}_{\mu v} + G_{\mu v} \quad (1.37)$$

Le terme biélectronique est défini par :

$$G_{\mu v} = \sum_{\lambda \sigma} D_{\lambda \sigma} \left[\langle \mu v | \lambda \sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu \sigma | \lambda v \rangle \right] \quad (1.38)$$

où les éléments de matrice de l'Hamiltonien $\hat{H}_{\mu v}$ sont les intégrales contenant l'opérateur d'énergie cinétique et d'attraction nucléaire à un électron :

$$\hat{H}_{\mu v} = \int \phi_{\mu}^*(1) \hat{h}_1 \phi_v(1) dr_1 \quad (1.39)$$

$$= \int \phi_{\mu}^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_v(1) dr_1 + \int \phi_{\mu}^*(1) \left[-\sum_a \frac{Z_a}{|r_1 - R_a|} \right] \phi_v(1) dr_1 \quad (1.40)$$

$$= T_{\mu v} + V_{\mu v}^{\text{nuc}} \quad (1.41)$$

Nous définissons la matrice densité totale du système dans laquelle un élément est défini comme :

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_j^{N/2} c_{\mu j} c_{\nu j} \quad (1.42)$$

Grâce à l'équation (1.26) nous écrivons donc l'énergie du système sur la base des OA :

$$E^{\text{HF}} = \sum_{\mu\nu}^N D_{\mu\nu} \hat{H}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} D_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma} G_{\mu\nu\lambda\sigma} \quad (1.43)$$

Áfin de déterminer les valeurs propres de l'opérateur de Fock, on résout les équations de Roothan (1.34). Pour ce faire, il faut donc connaître les coefficients inconnus C . Cependant cet opérateur n'est connu qu'une fois les coefficients déterminés.

Pour la résolution du problème en évaluant les différentes parties de l'opérateur de Fock. Étant donné qu'il existe un effort numérique de l'ordre de K_{base}^4 , l'évaluation et la manipulation des intégrales à deux électrons constitue la difficulté principale dans un calcul HF, de même, cet effort nécessite l'utilisation de large ressources. De son côté, la matrice $H_{\mu\nu}$ nécessite d'être évaluée qu'une fois pour un ensemble de base $\{\phi_\mu\}$ donné puisqu'elle ne dépend pas de la matrice des coefficients et que les positions atomiques intervenant dans $V_{\mu\nu}^{\text{nuc}}$ sont fixes (l'approximation de BO). Enfin, les fonctions de base n'étant pas, en général, orthonormales, il faut diagonaliser la matrice de recouvrement $S_{\mu\nu}$. Elle devient alors une matrice identité, et les équations de Roothan prenant la forme d'un problème matriciel aux valeurs propres des coefficients ($FC = C\varepsilon$), qui est résolu en diagonalisant F .

La procédure du champ auto-cohérent :

Les équations de Roothan (1.34) ne sont pas linéaires et ne peuvent pas être résolues directement. Pour contourner ce problème, on utilise une méthode itérative. Dans cette méthode, un ensemble initial d'orbitales est considérés, à partir duquel on estime la densité de charge décrivant la position des électrons. Puis, on utilise cette densité de charge pour calculer un potentiel effectif mono-électronique $V^{\text{HF}}(r_i)$ pour chaque électron i . On obtient ainsi l'opérateur de Fock et l'on résout l'équation de Schrodinger à un électron pour déterminer les états ψ_i dans le potentiel effectif. Ces nouveaux états mono-électroniques (les orbitales ψ_i) sont alors utilisés pour obtenir une meilleure approximation de la densité de charge et, donc, du potentiel.

On répète cette procédure jusqu'à ce que le potentiel reste le même, c'est-à-dire que le champ produisant une densité de charge déterminée soit cohérent avec le champ calculé à partir de cette densité de charge, le tout pour une limite d'erreur préétablie. Cette procédure est ainsi appelée la procédure du **champ auto-cohérent** (SCF-*Self Consistent Field*).

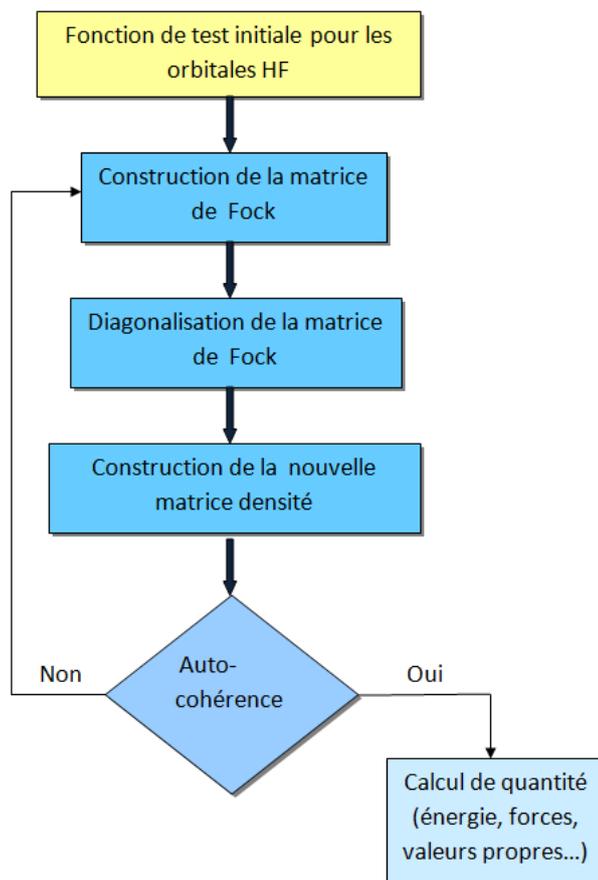


FIGURE 1.1 – Illustration schématique de la procédure HF-SCF.

1.1.3.3 Méthode post-Hartree-Fock : traitement de la corrélation électronique.

La corrélation électronique

La prise en compte supplémentaire de la corrélation électronique des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter (la corrélation électronique mène à la séparation des électrons dans l'espace). L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de la corrélation électronique peut être définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie HF.

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{exacte}} - E^{\text{HF}} \quad (1.44)$$

A) Approche perturbative de Moller-Plesset :

La méthode de perturbation due à Moller-Plesset [19], est basée sur la théorie des perturbations et est généralement notée MP_n , n étant un entier représentant l'ordre de la théorie de la perturbation, qui varie généralement de 2 à 6 sachant que celles d'ordres supérieures requièrent beaucoup plus de ressources informatiques.

Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme d'un terme d'ordre zéro et des termes de perturbation de différentes ordres. L'opérateur Hamiltonien d'ordre zéro considéré est la somme des opérateurs mono-électroniques de Fock, soit :

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(r_i) = \sum_{i=1}^N \left[\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \quad (1.45)$$

\hat{H} étant l'hamiltonien du système à N électrons, et les énergies sont la somme sur tous les états occupés des valeurs propres de l'opérateur de Fock (les énergies orbitales) correspondantes :

$$E_n^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{ij} (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (1.46)$$

l'opérateur de perturbation $\hat{H}^{(1)}$ est la différence entre l'hamiltonien électronique (1.18) et $\hat{H}^{(0)}$:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (1.47)$$

La correction MP de premier ordre à l'énergie de l'état fondamental, $E_0^{(1)}$, est :

$$E_0^{(1)} = \int \Psi_0^{*(0)} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{(0)} d\tau = \int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{HF} d\tau \quad (1.48)$$

avec $\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^{HF}$, la fonction d'onde HF de l'état fondamental. Au premier ordre, l'énergie du système est la somme des énergies à l'ordre 0 et à l'ordre 1, qui est égale à l'énergie Hartree-Fock comme :

$$E^{MP_1} = E_0^0 + E_0^1 = \int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(0)} \Psi_0^{HF} d\tau + \int \Psi_0^{*HF} \hat{H}^{(1)} \Psi_0^{HF} d\tau \quad (1.49)$$

$$= \int \Psi_0^{*HF} (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}) \Psi_0^{HF} d\tau = \int \Psi_0^{*HF} \hat{H} \Psi_0^{HF} d\tau \quad (1.50)$$

$$E^{MP_1} = E^{HF} \quad (1.51)$$

Les corrections dues à l'énergie de corrélation sont données par les termes d'ordre supérieur si bien que l'énergie de Moller-Plesset à l'ordre n s'écrit :

$$E^{\text{MP}n} = E^{\text{HF}} + \sum_{p=2}^n E_0^p \quad (1.52)$$

Il faut noter que la perturbation la couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre, connue sous le nom MP_2 , car elle permet de prendre en compte une grande partie de corrélation. La méthode MP est très efficace et nécessite dans la pratique des temps et calculs acceptables.

B) Méthodes d'interaction de configurations :

la forme la plus évidente des méthodes post-Hartree-Fock est la méthode d'interactions de configurations (ou CI pour *configuration interaction*). Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation et aller au-delà de l'approximation de Hartree-Fock. Pour ceci, il faut donc une fonction d'onde qui décrit les électrons aussi bien dans la configuration Ψ_{HF} que dans les configurations excitées. Cette représentation multiconfigurationnelle de la fonction d'onde d'essai est écrite comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. En écrivant :

$$\Psi_{\text{CI}} = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,\alpha} C_i^\alpha \Psi_i^\alpha + \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} C_{i,j}^{\alpha,\beta} \Psi_{i,j}^{\alpha,\beta} + \dots \quad (1.53)$$

Où Ψ_0 est le déterminant HF de référence, Ψ_i^α et $\Psi_{i,j}^{\alpha,\beta}$ sont respectivement les déterminants de Slater où un électron est excité (simple excitation) ou 2 électrons sont excités (double excitation), ainsi de suite(triple, quadruple,..., excitation). Les électrons des orbitales occupés i et j sont excités dans les orbitales non occupées virtuelles α et β . ce type de calcul est appelé **Full CI** ou **IC complète** dans la limite d'une base donnée. Les OM utilisées pour construire les déterminants de Slater excités sont proviennent d'un calcul HF et sont gardés fixes.

Le principal problème de ces calculs est l'augmentation de type factorielle avec la taille de la base atomique, du nombre de déterminants à prendre en compte dans les calculs. Un moyen de réduire la taille de ce calcul et de tronquer les excitations et ne prenant en compte par exemple, que les doubles excitations CID ou les simples et doubles excitations CISD. De même, il faut noter que lorsque l'on tronque un calcul IC, on perd la cohérence de la taille(size-consistency), capitale pour les calculs à la dissociation.

Malheureusement les méthodes post-HF ne sont pas adaptés à des gros systèmes moléculaires tels que les complexes de transition ou les composés chimique de coordination en général.

1.2 Le problème du choix de l'ensemble de base

La formulation LCAO requiert la définition d'un ensemble de fonctions en termes desquelles on développe la partie spatiale des orbitales (1.32). Pour cette raison, l'exactitude des résultats des calculs quantiques dépend, en plus de la méthode appliquée, de l'ensemble de base qui a été choisi pour approximer la fonction d'onde du système.

1.2.1 Fonctions de Slater

Parmi ces fonctions approximées, il y a les orbitales de type Slater (STO- *Slater Type Orbitals*),

$$s_{i,j,k} = A x^i y^j z^k e^{-\zeta r}, \quad (1.54)$$

dont les formes spatiales sont similaires aux formes de solutions atomiques de l'équation de Schrodinger pour l'atome d'hydrogène et qui sont particulièrement appropriées pour décrire des densités électroniques autour des noyaux.

Ici, A est une constante de normalisation, ζ est déterminé par des règles empiriques simples ou par des méthodes d'optimisation, et i, j et k sont des nombres entiers qui déterminent les propriétés de l'orbitale. Ces fonctions reproduisent assez bien la dépendance exponentielle des fonctions hydrogénoïdes.

1.2.2 Fonctions Gaussiennes

La résolution analytique des intégrales à trois ou quatre centres est assez difficile et le calcul numérique est coûteux et pour cela, dans l'usage pratique, les fonctions de type Slater ont été substituées par d'autres type Gaussiennes (GTO- *Gaussian Type Orbitals*),

$$g_{i,j,k} = A' x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (1.55)$$

Ici, A' est une constante de normalisation, α est un paramètre ajustable et les exposants i, j et k déterminent les propriétés spatiales de la fonction d'onde (du type s, p, d, ect).

Les gaussiens sont plus éloignées de la réalité physique que les Slater. comme le montre la figure (1.2), le développement des orbitales moléculaires en série de fonctions de Slater nécessite moins de fonctions qu'un calcul utilisant des gaussiennes, à qualité égale.

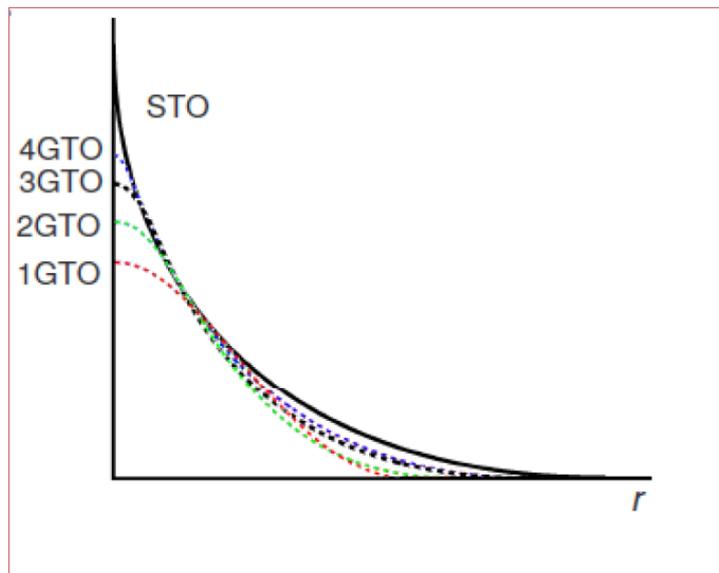


FIGURE 1.2 – Approximation d'une fonction de Slater par une, deux trois et quatre gaussiennes.

En particulier, les gaussiens ne présentent pas la discontinuité au noyau et décroissent plus vite avec la distance électron-noyau. Pour remédier à ce défaut, des combinaisons linéaires des fonctions Gaussiennes sont utilisées pour approximer les orbitales de type Slater.

$$\text{STO}_v = \sum_{v=1}^L c_{vV} \text{GTO}_v, \quad (1.56)$$

Les GTO_v sont centrées sur le même noyau, mais ont des coefficients exponentiels α_v différents. Les fonctions GTO_v sont connue comme *Gaussiennes primitives*.

1.2.3 Classification des bases

1.2.3.1 Base minimale /STO-LG

Une STO est représenter chaque orbitale atomique (AO), avec des coefficients exponentiels fixés aux valeurs des atomes. Chaque STO est approximée comme une combinaison linéaire de L fonctions gaussiennes. Si trois Gaussiennes primitives sont utilisées ($L = 3$), l'ensemble de fonctions STO, dans la base minimale, s'appelle STO-3G, et dans ce cas on dit que chaque OA est

décrite par une combinaison linéaire de trois fonctions Gaussiennes dont l'exposant et le coefficient sont optimisés afin de produire au mieux l'orbitale de Slater correspondante. Cet ensemble reste le plus populaire parmi les ensembles de base minimale, comme ces résultats sont une bonne approximation que celle obtenus avec des orbitales de types Slater.

1.2.3.2 Base étendue

Le premier pas vers un ensemble de base plus complet et capable de décrire correctement la structure électronique des molécules complexes, correspond à l'utilisation de deux fonctions pour chacune des fonctions de base minimale.

Ainsi, l'ensemble appelé double-zêta (DZ) est obtenu en substituant chaque STO de l'ensemble de base minimale par deux STO dont les composants ζ_1 et ζ_2 sont différents.

Les mêmes considérations sont valables pour les bases de type triple-zêta (TZ), dont chaque orbitale est développée sur trois STO d'exposants différents.

Les ensembles de base SV (Split Valence) utilisent deux STO pour chaque OA de la couche de valence, mais qu'une seule STO pour celles des couches internes. En d'autres termes, c'est base minimale pour les OA des couches internes et c'est un ensemble double-zêta ou triple-zêta pour les OA de valence.

Les ensembles de bases SV les plus souvent utilisés sont :

- 4-31G où les électrons des couches internes sont représentés par des contractions à quatre Gaussiennes primitives, tandis que les électrons de valence le sont par deux STO, l'une formée par trois Gaussiennes primitives et l'autre par une Gaussienne primitive.
- 6-31G, les électrons de valence sont représentés d'une façon identique qu'à premier cas, mais les fonctions de couches internes sont des contractions à six Gaussiennes primitives (6-311G pour le cas des bases TZ).

Pour tenir compte la déformation ou la polarisation, subies par les OA, formant des molécules, il faut introduire des fonctions de base de type STO dont les nombres quantiques $l = i + j + k$ sont plus grands que la valeur de l dans l'atome libre correspond. L'inclusion de ces fonctions est indiquée par une étoile. Ainsi, l'ensemble de base 6-31G* (ou 6-31G (d)) est un ensemble SV avec

des fonctions de polarisation supplémentaires. Cet ensemble utilise, en plus des fonctions incluses dans l'ensemble 6-31G, un ensemble de 6 fonctions Gaussiennes primitives qui simule une orbitale de type d pour chaque atome différent de l'hydrogène. Si, en plus, on y ajoute des fonctions de type p pour l'hydrogène, on obtient l'ensemble 6-31G** (ou 6-31G (d,p)) , ou son équivalent TZ 6-311G**.

pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est faiblement lié au noyau), il est recommandé d'ajouter les fonctions de diffusion (indiquées par +) à l'ensemble des fonctions de base. Ainsi, l'ensemble le plus fréquemment utilisé est le 6-31G+, qui rajoute les fonctions de diffusion s et p aux atomes non-hydrogènes et le 6-31G++, qui rajoute les fonctions p aux atomes hydrogène [20]. Il est également possible de combiner les fonctions de polarisation et les fonctions de diffusion.

1.3 pseudopotentiels atomiques

Résoudre un problème avec un très grand nombre d'atomes et donc avec un très grand nombre d'électrons est numériquement délicat du fait de la taille de la mémoire vive et du temps de calcul nécessaire. Or, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Dès lors, on suppose que les électrons de cœur, fortement liés au noyau, ne sont que peu affectés par l'environnement et sont donc équivalents à ceux dans l'atome isolé. Cette situation permet de remplacer les états de cœur par des ions rigides : c'est **l'approximation du cœur gelé**, ou séparation cœur-valence. De cette façon, le nombre d'électrons à traité (les électrons de valence) explicitement est bien plus petit, ce qui allège le temps de calcul en comparaison à celui d'un calcul de type *all electrons*.

La méthode de pseudopotentiel permet de regrouper les électrons des couches internes avec le noyau, pour constituer ces ions rigides, afin de créer un potentiel effectif ressenti par les électrons de valence. Les bases utilisées dans cette approximation sont connues comme base de potentiels effectifs des couches internes (ECP- *Effective Core Potential*) ou de pseudopotentiels atomiques et incluent les effets des électrons des couches internes au moyen de potentiels effectifs.

Il existe deux classes de pseudopotentiels : les pseudopotentiels Shape-Consistent, c'est la procédure adopté par Hay et Wadt [21] ou encore Stevens et al [22]. Cette classe est basés sur les

propriétés orbitales d'un modèle de particule indépendante, telles que les formes et les énergies des orbitales. Dans la seconde catégorie, pseudopotentiels dit "Energy-Consistent", l'information orbitale est totalement ignorée et l'extraction des pseudopotentiels est réalisée en reproduisant un ensemble d'observables de la mécanique quantique, tels que les énergies d'excitations atomiques et les énergies d'ionisations.

Dans la première catégorie Shape-Consistent, la grande famille de pseudopotentiels les plus couramment utilisés regroupe les pseudopotentiels LANL1DZ et LANL2DZ. Dans la seconde catégorie on trouve la famille de pseudopotentiels Stuttgart-Dresden, notés SDD.

Le choix de la séparation coeur-valence doit se faire en fonction du problème étudié, de la précision recherchée. C'est un problème important pour extraire un pseudopotentiel. Si l'on choisit un pseudopotentiel à petit cœur, les résultats obtenus ont toutes les chances d'être satisfaisants, quelque soit le mode d'extraction shape-consistent ou energy-consistent.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

1.4.1 fondements de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT-Density Functional Theory) est une approche pour l'étude du problème des systèmes à N particules dans laquelle le développement des équations se fait en termes de la densité électronique exacte du système. Cette théorie trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi en 1920, car c'est avec lui qu'apparaît pour la première fois l'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde. Cependant ce modèle n'a jamais dépassé le stade semi-quantitatif et s'est avéré incapable de décrire rigoureusement la liaison chimique. Le formalisme théorique sur lequel repose la méthode DFT est établi par les contributions de Hohenberg et Walter Kohn, qui ont montré en 1964 que toutes les propriétés d'un système à N variables peuvent être exprimées comme des fonctionnelles uniques de la densité de l'état fondamentale du système, en 1965, Kohn et Sham (KS) ont proposé un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de HF à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique et donc l'énergie totale d'un système.

1.4.1.1 Performances de la DFT

Bien qu'elle ne soit pas tout-à-fait considérée comme une méthode *ab initio* à cause de l'utilisation de fonctionnelles qui peuvent comprendre des paramètres empiriques, la DFT est très similaire à la théorie de post-Hartree-Fock du point de vue conceptuel et du calcul. Elle permet d'inclure la corrélation électronique et donne, en général, des meilleurs résultats pour la plupart des systèmes. De plus, les calculs DFT sur de systèmes de grande taille (de l'ordre de la centaine d'atomes) sont moins coûteux qu'avec d'autres méthodes. C'est ainsi que, récemment, la DFT est devenue une excellente option pour des calculs de structure électronique dans une grande variété de domaines, depuis la chimie organique jusqu'à la physique de l'état solide.

1.4.1.2 La densité électronique

La densité électronique, $\rho(r)$, d'un système à N électrons est définie comme l'intégrale sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes sauf une de leurs coordonnées spatiales du carré de la valeur absolue de la fonction d'onde du système :

$$\rho(r) = \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 d\sigma dx_2 \dots dx_N. \quad (1.57)$$

Le concept de densité électronique $\rho(r)$ répond à la question de la probabilité de trouver un électron de spin arbitraire dans la position r dans l'élément de volume dr tandis que les $N-1$ autres électrons, aussi de spin arbitraire, sont dans des positions arbitraires dans l'état représenté par Ψ .

La densité électronique a des caractéristiques qui la rend intéressante pour la description d'un système :

- $\rho(r)$ est une fonction définie positive à trois variables spatiales seulement (contraire aux $3N$ coordonnées spatiales de la fonction d'onde).
- Elle devient nulle à l'infini, et son intégrale totale définit le nombre d'électrons N du système : $\int \rho(r) dr = N$.
- La densité électronique est une observable qui peut être mesurée expérimentalement.
- Dans la position d'un atome donné, $\rho(r)$ présente un sommet dont la valeur peut être reliée à la charge nucléaire Z du noyau.

1.4.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [23] ont démontrés deux théorèmes afin de formuler la DFT comme une théorie exacte pour des systèmes à N particules. Cette formulation peut s'appliquer à n'importe quel système des particules en interaction dans un potentiel externe, incluant des problèmes à noyaux fixes et aux électrons dont l'Hamiltonien peut être écrit ainsi :

$$\hat{H} = \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.58)$$

Théorème 1 : Hohenberg et Kohn ont prouvé que la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ détermine le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ de manière univoque. De même, l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 , et toutes les autres propriétés électroniques sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. E_0 est une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$ et est représentée par $E_0[\rho]$ avec $\rho = \rho(\vec{r})$.

Théorème 2 : La densité de l'état fondamental peut être trouvée en minimisant, par rapport à la densité, une expression de l'énergie totale de la forme :

$$E[\rho] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (1.59)$$

Où la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{\text{el-el}}[\rho] \quad (1.60)$$

est une fonctionnelle de la densité qui ne dépend pas du système (ne dépend pas de V_{ext} , et, elle est indépendante de N, Z_a , et $\{R_a\}$), et qui est, en conséquence, universelle ou valable pour tous les systèmes. $F[\rho]$ inclut la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ et celle des interactions électron-électron $E_{\text{el-el}}[\rho]$

à partir de (1.59) On peut trouver le densité exacte de l'état fondamental, puisque :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.61)$$

doit être satisfait pour toute densité de test $\tilde{\rho}$. C'est à dire que $F[\tilde{\rho}]$ donnera l'énergie de l'état fondamental seulement si $\tilde{\rho} = \rho_0$. Par ailleurs, à partir de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$, on peut obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 , celle qui permet d'obtenir l'énergie minimale E_0

1.4.3 Méthodologie de Kohn-Sham

Pour trouver la fonctionnelle de la densité, Kohn et Sham (KS) [24] proposent l'existence d'un système auxiliaire à N électrons sans interaction, dont la densité est la même que celle du système à électrons en interaction. L'approche de KS consiste à réécrire l'expression de HF (1.59) pour la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental comme :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr, \quad F_{\text{KS}}[\rho] = T^{\text{KS}}[\phi] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (1.62)$$

Où $T^{\text{KS}}[\phi]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons sans interaction, $J[\rho]$ est la fonctionnelle correspondant au terme classique coulombien de Hartree,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr', \quad (1.63)$$

et $E_{\text{XC}}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et corrélation qui comprend toutes les interactions électroniques non-classiques non incluses dans les autres termes : l'échange de Pauli, la corrélation électronique et la différence entre l'énergie cinétique exacte et celle du système à électrons indépendants.

Un système à électrons sans interaction peut être décrit de manière exacte par une fonction antisymétrique du type déterminant de Slater, composé par des orbitales à un électron. Son énergie cinétique exacte est la somme de l'énergie cinétique de chacun des électrons.

$$T^{\text{KS}}[\phi] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i dr \quad (1.64)$$

Ici, les ϕ_i sont les orbitales de KS composant de déterminant de Slater du système sans interaction.

Suivant le principe variationnel établi par le théorème de HF, la minimisation de l'énergie totale (1.62), produit un ensemble de N equations de Schrodinger à un électron

$$\hat{H}^{\text{KS}} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.65)$$

Où les ε_i sont les énergies des orbitales KS. À partir de (1.65), on remarque que l'Hamiltonien du système est :

$$\hat{H}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{KS}}(r) \quad (1.66)$$

avec

$$V^{\text{KS}} = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{XC}}(r) \quad (1.67)$$

où

$$V_{\text{H}} = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.68)$$

et

$$V_{\text{XC}}(r) = \frac{\delta EXC[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.69)$$

Les orbitales KS $\{\phi_i\}$ sont les N orbitales résultant de la minimisation de l'énergie et elles satisfont

$$\rho_o(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (1.70)$$

Les orbitales ϕ_i sont univoquement définies par le potentiel qui est, lui même, univoquement défini par la densité. Il faut noter que dépend des solutions des équations de Schrodinger à un électron (1.65) au travers au de la densité électronique.

Les équations (1.65) à (1.69) sont les équations de KS, dont le résultat est l'énergie et la densité, données par (1.62) et (1.70), respectivement.

Pour résumer, ces résultats montrent que (dans la procédure KS), un système à N électrons soumis à un potentiel externe V_{ext} est remplacé par un autre système à N électrons indépendants soumis à un potentiel effectif V^{KS} , tel que la densité de l'état fondamental du système sans interaction soit la même que celle du système en interaction.

Grâce à l'introduction des orbitales dans le formalisme DFT, le schéma de KS permet de calculer chaque contribution à l'énergie de manière exacte, sauf pour la fonctionnelle E_{XC} . L'énergie d'échange et corrélation, qui est une partie plutôt petite, mais toujours très importante, de l'énergie totale, est alors la seule fonctionnelle inconnue.

1.4.4 Fonctionnelles d'échange et corrélation

Malgré l'élégance des équations KS, cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$.

1.4.4.1 L'approximation de densité locale

Le modèle le plus simple est l'Approximation de Densité Locale (LDA- *Local Density Approximation*), où l'on suppose que la densité électronique varie doucement de sorte que l'énergie XC peut être calculée à partir de la densité d'un gaz d'électrons homogène. Dans la LDA, on définit une énergie XC par particule, $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$, telle que

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (1.71)$$

Dans $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]$, les contributions à l'échange et à la corrélation sont écrites séparément :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (1.72)$$

Le gaz d'électrons homogène à densité constante $\rho(r)$ est alors le modèle pour la partie d'échange :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (1.73)$$

et l'énergie de corrélation par particule, ε_C^{LDA} , a des expressions différentes dans les différentes implémentations de la LDA. on trouve les fonctions de Hedin-Lundqvist [25]. Ces fonctions offrent des résultats essentiellement exactes pour le cas de systèmes non polarisés et complètement polarisés et, à partir d'elles, des formes analytiques interpolées pour ε_C^{LDA} ont été développées. C'est le cas, par exemple, des formules paramétrisées de Vosko, Wilk et Nusair [26], et Perdew et Zunger [27].

Dans des systèmes à couche ouverte, les densités correspondant aux spins α et β sont différentes et doivent être minimisées séparément. Dans ce cas, la LDA devient la LSDA (*Local Spin Density Approximation*) et l'équation pour l'énergie XC du spin ω ($\omega = \alpha, \beta$) est donnée par [28] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\omega] = E_X^{LSDA}[\rho^\omega] + E_C^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (1.74)$$

$$= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} (\rho^\omega)^{1/3} + \int \rho^\omega(r) \varepsilon_C^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] dr \quad (1.75)$$

1.4.4.2 L'approximation des gradients généralisés GGA

Les résultats quantitatifs de la LDA peuvent être sensiblement améliorés en ajoutant à la fonctionnelle XC L(S)DA une dépendance de la première dérivée de la densité, ce qui est appelé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA- *Generalized Gradient Approximation*). Cette approximation résulte en une expression générale de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (1.76)$$

où la fonctionnelle f_{XC} permet de modifier l'expression L(S)DA conformément à la variation de la densité dans le voisinage du point r considéré.

Plusieurs développements de E_{XC}^{GGA} pour différentes f_{XC} ont été proposés, parmi lesquels ressortent la fonctionnelle de Becke [29], connue comme la fonctionnelle *B88*, ultérieurement modifiée par Lee, Yang et Parr [30], résultant en la fonctionnelle *BLYP*, la fonctionnelle *PW91* de Perdew et Wang [31], et la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [32], connue comme fonctionnelle *PBE*.

Bien que les deux approximations permettent d'obtenir des résultats avec une meilleure précision, cependant ces valeurs sont souvent éloignées des valeurs exactes. Ce fait est dû au terme d'échange, dont la non-localité n'est pas complètement prise en compte.

1.4.4.3 Les fonctionnelles hybrides

Pour contourner le problème des approximations faites dans le terme d'échange, un autre type de fonctionnelles, *les fonctionnelles hybrides*, cherchent à incorporer la partie d'échange de la fonctionnelle E_{XC} de façon exacte, étant donné qu'elle connue pour les orbitales de KS. Ainsi, des fonctionnelles hybrides ont été proposées comme un mélange des méthodes HF et DFT. Dans ce contexte, la fonctionnelle XC est une somme de potentiels KS correspondant à la partie semi-locale de la fonctionnelle, et une fraction de l'opérateur de potentiel de Fock, qui est spécifique de l'orbitale, provenant de la partie d'échange exacte :

$$E_{XC}^{hyb} = aE_X^{HF} + (1-a)E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (1.77)$$

Parmi ces fonctionnelles, la fonctionnelle *B3LYP* [33] (avec la corrélation GGA-BLYP) est devenue l'option par excellence pour des applications pratiques des fonctionnelles hybrides en chimie moléculaire, malgré sa construction à partir de paramètres ajustables à des données moléculaires, qui n'est pas compatible avec l'esprit ab initio de la DFT.

$$E_{XC}^{B3LYP} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{LSDA} + b\Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (1.78)$$

Les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont : $a = 0.2$; $b = 0.7$; $c = 0.8$.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) n'est utile que pour calculer l'énergie et la densité à l'état fondamental des systèmes sans dépendance temporelle. Pourtant, il est fortement intéressant de pouvoir calculer l'énergie des états excités. Une théorie jumelle à la DFT, la TDDFT [34] (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps), a donc été élaborée pour traiter ce cas.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Considérons une méthode populaire "la TDDFT", qui permet de donner un accès pour mieux calculer l'énergie des transitions électroniques à partir d'un état stationnaire de référence . Cette méthode tire profit de la simplicité de la densité électronique comme objet de travail. cette théorie peut être vu comme une théorie sœur à la DFT, cependant la TDDFT diffère de cette dernière (la DFT) par le fait qu'elle est basée sur l'équation de Schrodinger dépendante du temps.

Cette méthode se base sur deux théorèmes, le premier étant appelé théorème de Runge-Gross, qui peut facilement vu comme un parallèle du théorème de Hohenberg-Kohn, stipule qu'il existe une correspondante directe entre le potentiel dépendant du temps et la densité dépendante du temps $\rho(r,t)$.

Le second porte le nom de théorème de Van Leeuwen et se formule comme : *Soit un système décrit par une fonction d'onde et soumis à un potentiel externe. Il existe un autre système décrit par une autre fonction d'onde et soumis à un potentiel externe différent du premier par une constante dépendante du temps tel que la densité électronique des deux systèmes soit identique.*

La conséquence directe de ces deux théorèmes et que l'on peut utiliser une approche du type Kohn-Sham en DFT dépendante du temps. (Le théorème de Van Leeuwen nous permet d'écrire le potentiel externe d'un système polyélectronique sans interaction de type Kohn-Sham).

Le formalisme de Kohn-Sham dépendant du temps se fait avec le même principe que celui indépendant du temps ; le changement apparaît dans la densité exacte du système réel d'électrons sans interaction ; la forme de la densité devient comme suit :

$$\rho(r,t) = \sum_i^N |\phi_i(r,t)|^2 \quad (1.79)$$

Dans ce contexte les équations de Kohn-Sham deviennent :

$$v_{\text{eff}}[\rho(r,t)] = v_{\text{ext}}(r,t) + \int dr' \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} + v_{\text{XC}}[\rho] \quad (1.80)$$

avec

$$v_{\text{XC}} = \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (1.81)$$

où le potentiel effectif v_{eff} , connu aussi comme potentiel de Kohn et Sham, comprend le potentiel de coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et le potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois ces grandeurs s'écrivent en fonction du temps.

Les solutions de l'équation de Kohn-Sham dépendantes du temps sont données par :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}[\rho](r,t) \right] \phi_i(r,t) = i \frac{\partial \phi_i(r,t)}{\partial t} \quad (1.82)$$

La méthode TDDFT utilisée a pour but de déterminer la réponse linéaire de l'équation de Kohn-Sham (1.82) à partir du développement en séries de Taylor de la densité électronique au premier ordre. L'approximation est pertinente dans le cas où la structure électronique des états excités (après l'absorption d'un photon) est légèrement perturbée par rapport à celle de l'état de référence.

Le gros avantage de l'approximation linéaire est que la seule connaissance de la structure électronique de l'état de référence est suffisante pour obtenir les états excités (énergie d'excitation, force d'oscillateur f de chaque transition électronique). Ceci permet d'exploiter le fait que la structure électronique de l'état fondamental peut être obtenue de manière très précise par calcul DFT.

Chapitre 2

Généralités sur la spectroscopie

2.1 Absorption de la lumière

L'absorption des photons est un processus au cours duquel des excitations entre les états moléculaires ont lieu. Pour une molécule initialement immobile, ce processus d'absorption est d'autant plus efficace que l'énergie $h\nu$ du photon absorbé est proche de l'écart entre les deux niveaux d'énergie de la molécule.

L'efficacité avec laquelle l'onde électromagnétique est absorbée par la matière est décrite par la loi de Beer-Lambert qui lie, linéairement, la concentration molaire d'une solution avec son absorbance qui est une quantité sans dimension. Dans les expériences d'absorption, une cuve est placée dans un spectromètre et ensuite irradiée par un faisceau lumineux monochromatique que l'on qualifie d'incident.

Une fois que ce faisceau a traversé la cuve, on mesure l'intensité qui a été modifiée du fait de l'absorption de la solution et on parle de faisceau transmis. On a alors la relation :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \quad (2.1)$$

Dans cette équation, l est la longueur de la cuve (en cm) dans laquelle se trouve la solution à analyser, $\varepsilon(\lambda)$ est coefficient d'absorption molaire spécifique de la longueur d'onde émise en ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), I_0 est l'intensité du faisceau incident et I celle du faisceau transmis.

Nos complexes ont été caractérisés par l'utilisation des méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie UV-vis et la spectroscopie IR.

2.2 Règles de sélection

La transition entre 2 niveaux d'énergies E_1 et E_2 par absorption d'un photon doit satisfaire la relation $h\nu = E_2 - E_1$. Cependant cette condition n'est pas suffisante pour qu'en pratique ce processus d'excitation se produise de manière significative. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. En effet, le vecteur du champ électrique oscillant \vec{E} de l'onde électromagnétique induit dans la molécule une transition qui correspond à un déplacement de charge électronique dans la direction de \vec{E} . De plus, une transition permise suit également "des règles de sélection" :

L'une peut être exprimée sous la forme $\Delta l = \pm 1$ et elle est connue sous le nom de règle de Laporte. Elle signifie qu'une transition est permise lorsque la symétrie entre l'état fondamental et l'état final est différente. c'est-à-dire, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée avant et après la transition. Une transition est donc interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale.

La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites, c'est-à-dire singulet-triplet et triplet-singulet (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$.

2.3 Fondamentales de la spectroscopie UV-Visible

Lorsque la molécule est soumise à une onde électromagnétique dont la longueur correspond au domaine UV-Visible, allant de (190nm-400nm) pour l'ultraviolet et entre (400 nm-800 nm) pour le visible, les principaux phénomènes observés sont dus à des transitions électroniques de la couche de valence. La transition électronique est qualifiée de verticale, résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre plus énergétique après l'absorption d'un photon. Généralement, cette transition s'effectue entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HO) à l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (BV). Ces deux orbitales, nommées les orbitales frontières, s'écrivent respectivement en notation anglaise comme : HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital* et LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

2.3.1 Diagramme de Jablonski

Le diagramme de Perrin-Jablonski (voir la figure 2.1) est la représentation privilégiée qu'utilisent les photochimistes pour discuter du devenir d'un complexe après absorption d'un photon. Il permet de rassembler les différents états excités dans lesquels le complexe étudié peut se trouver. L'axe des ordonnées correspond aux énergies par rapport à une référence qui est généralement choisie comme étant l'état fondamental du complexe. L'axe des abscisses est une coordonnée de réaction qui varie significativement selon la nature de l'état formé. On prend généralement une distance en Å.

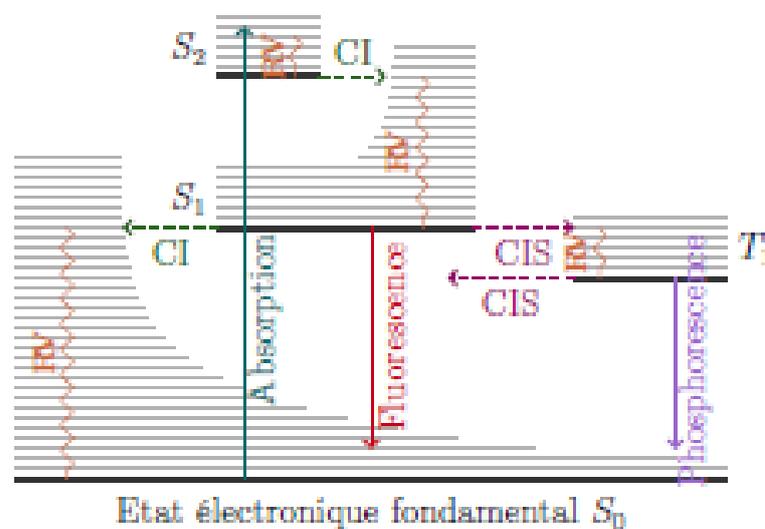


FIGURE 2.1 – Diagramme de Jablonski.

Après absorption d'un photon, le système passe de l'état électronique S_0 à un des états S_n . L'énergie du photon doit correspondre à la différence d'énergie entre les deux états. La transition électronique est qualifiée de verticale, selon le principe de Franck-Condon, puisque l'échelle de temps requis pour l'absorption d'un quantum de lumière et pour le changement d'état électronique est de l'ordre de 10^{-15} s ce qui est plus petit que l'échelle de temps qui caractérise la vibration de la molécule (environ 10^{-13} s) que la position relative des noyaux ou leurs énergies cinétiques ne changent pas de façon significative pendant le temps d'absorption et d'excitation. La transitions se passe tellement rapidement (temps très court) que les noyaux n'ont pas le temps de se réarranger pendant la réorganisation des électrons et que le système reste à sa géométrie initiale (celle qu'il avait dans l'état fondamental) durant la transition.

Les différents types de transitions rencontrées sont :

- transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ce type de transition nécessite un ΔE élevé ou bien une longueur d'onde petite.
- transition $\pi \rightarrow \pi^*$ cette transition n'existe que dans les composés possédant des électrons p, issus des doubles ou triples liaisons.
- transition $n \rightarrow \pi^*$ c'est la transition de plus faible énergie. Néanmoins, elle ne correspond qu'à un faible pic sur les spectres. Elle n'existe que lorsque qu'un élément possédant un doublet non liant (O, N, S...) se trouve lié par une double liaison à un autre élément (C=O, C=S, N=O).
- la transition $n \rightarrow \sigma^*$ signifie 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.

Toutes ces transitions sont représentées sur la figure (2.3) dans le diagramme d'énergie des OMs.

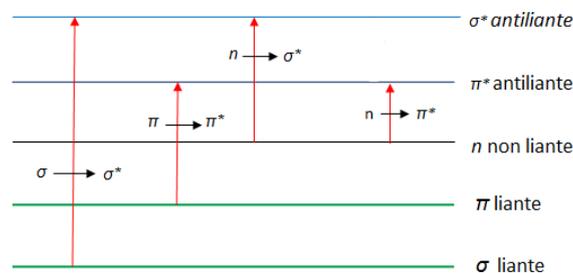


FIGURE 2.3 – Les différents types de transitions électroniques.

Nombreux composés comportent des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d conduisant à des transitions $d \rightarrow d^*$ de faible absorptivité située dans le domaine visible responsable des colorations.

En effet, les principaux états excités de nos complexes sont des états excités à transfert de charge. Les transferts de charge se font généralement du métal vers le ligand ou du ligand vers un autre ligand. Il peut également se former d'autres états excités, centrés sur le ligand ou encore centrés sur le métal.

Il convient donc, de présenter les notations utilisées pour les différents types de transitions [35] :

- **MLCT** (*Metal to Ligand Charge Transfer*) : désigne le transfert de charge du métal vers un ou plusieurs ligands.
- **LMCT** (*Ligand to Metal Charge Transfer*) : est le transfert de charge de un ou plusieurs ligands vers le métal.
- **LLCT** (*Ligand to Ligand Charge Transfer*) : le transfert de charge d'un ligand vers un autre ligand.
- **MC** (*Metal Centred*) : où les états excités centrés sur le métal.

Au delà, dans certains cas on peut également observer la redistribution de charge au sein d'un même ligand LC (*Ligand Centred*).

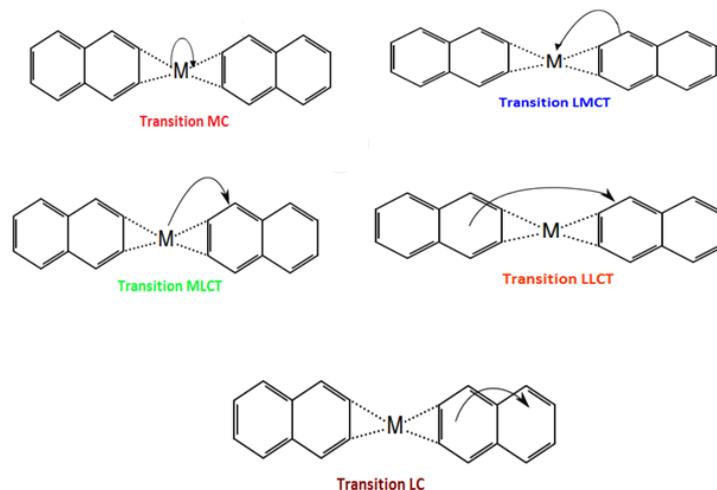


FIGURE 2.4 – Différents types de transitions de transfert de charge.

2.3.4 OM caractéristiques des complexes de coordination

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux OM formées par l'interaction des orbitales des ligands "L" (ou coordinats) avec les orbitales du métal "M" (cation métallique). De manière générale, les orbitales atomiques de valence d'un métal de transition sont les ns , np et $(n-1)d$ orbitales où n est le nombre quantique principal, on se limite aux orbitales de valence car les orbitales de cœur sont trop basses en énergies pour avoir un recouvrement suffisant avec les ligands

[36]. Les interactions entre les orbitales du métal et celles des fragments n L des ligands dont le recouvrement est différent de zéro, de même symétrie, permettent de former les OM du complexe ML_n , où n (indice de coordination) est un ensemble d'orbitales des fragments des ligands auquel est relié le métal.

Parmi ces OM, celles qui appartiennent au bloc d sont celles avec une contribution prépondérante des orbitales d du métal, A ces orbitales, il faut ajouter les OM π^* des ligands . Toutes ces OM sont présentées figure 2.5 sous forme d'un diagramme d'énergie.

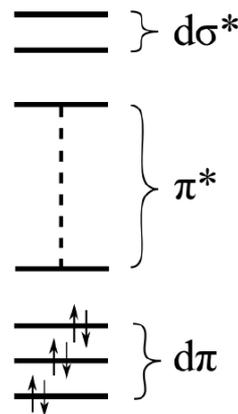


FIGURE 2.5 – Diagramme des OM caractéristiques des complexes de coordination à l'état fondamental.

Dans ce diagramme, chaque OM du bloc d est désignée en utilisant le préfixe " d " suivi du type de recouvrement σ ou π qui est effectué avec les ligands. Par exemple, les trois OM occupées sont des orbitales de type d , la déstabilisation des 5 orbitales d et la levée de dégénérescence seront abordées en détaille dans 2.3.5, qui effectuent des interactions π avec les ligands, on les appelle donc $d\pi$. Les MO vacantes du bloc d sont des orbitales de type d qui font des interactions σ antiliantes avec les ligands, on les appelle donc $d\sigma^*$. Les MO centrées sur les ligands sont simplement appelées π^* . Á l'état fondamental, les orbitales $d\pi$ sont toutes doublement occupées ce qui entraîne une configuration électronique à couche fermée associée à un état électronique de multiplicité de spin singulet. Au-dessus des orbitales $d\pi$, on trouve les orbitales virtuelles π^* des ligands et enfin, encore plus haut en énergie, les orbitales virtuelles $d\sigma^*$. Il est important de noter qu'en présence de ligands très π accepteurs les orbitales $d\pi$ peuvent se situer plus bas en énergie que certaines orbitales π des ligands. Ce n'est pas le cas des complexes qui ont été étudiés dans ce mémoire.

2.3.5 Théorie du champ cristallin

2.3.5.1 Levée de dégénérescence des orbitales d

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

2.3.5.2 Complexes octaédriques

Les ligands sont placés sur les axes x, y et z. L'examen des orbitales d révèle que l'orbitale dx^2-y^2 dont les lobes pointent vers les ligands, est davantage déstabilisée que l'orbitale dxy, dont les lobes pointent entre les ligands. Il est facile de voir que les 3 orbitales dxy, dxz et dyz ont la même orientation relative par rapport aux ligands et qu'elles subissent donc le même effet. Si l'on se souvient que l'orbitale dz^2 est une combinaison linéaire des orbitales $dz-x^2$ et dz^2-y^2 , il devient clair que l'orbitale dz^2 est déstabilisée de la même façon que l'orbitale dx^2-y^2 . Le champ exercé par les ligands (champ cristallin) lève donc la dégénérescence des orbitales d. Dans un complexe octaédrique, les 5 orbitales d se séparent en deux groupes, les orbitales dxy, dyz et dxz (t_{2g}) d'une part, les orbitales dx^2-y^2 et dz^2 (e_g) d'autre part. Si l'on représente par Δ_0 , la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales (paramètre du champ des ligands) et si l'on choisit le barycentre des orbitales d dans le complexe (il s'agit du niveau des orbitales d dans un complexe hypothétique de symétrie sphérique) les énergies des orbitales t_{2g} et e_g sont respectivement égales à $-0,4\Delta_0$ et $+0,6\Delta_0$.

2.3.5.3 Abaissement de symétrie

Passage de l'octaèdre au plan-carré si partant d'un complexe octaédrique l'on éloigne progressivement les deux ligands situés sur l'axe z, la répulsion des électrons des ligands s'exerce moins sur les orbitales dxz et dyz que sur l'orbitale dxy et sur l'orbitale dz^2 que sur l'orbitale dx^2-y^2 . Il s'ensuit une levée de dégénérescence supplémentaire. Lorsque les ligands sont éloignés à l'infini (passage au plan carré, l'orbitale dz^2 passe au-dessous de dxy. Ces résultats se traduisent par les diagrammes suivants :

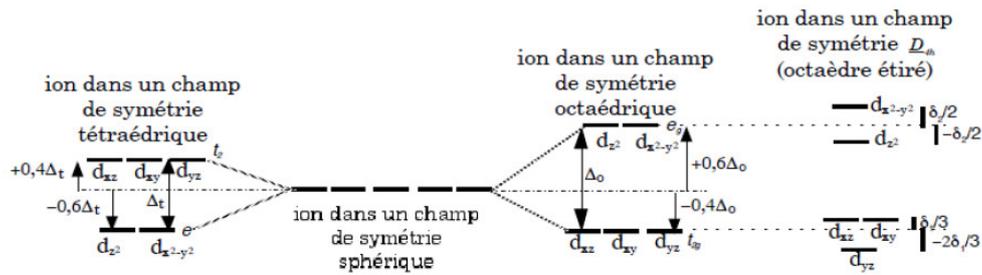


FIGURE 2.6 – Représentation de levée de dégénérescence.

2.3.6 mécanisme de phénomène de transfert de charge

Considérons un complexe de coordination se trouvant initialement dans son état fondamental singulet couches fermées. L'absorption de photons entraîne des transitions électroniques qui forment des états excités singulets de différentes natures. Ces états sont nommés en fonction de l'OM d'où un électron est extrait et de celle de l'OM qui va le recevoir.

Le transfert de charge $M \rightarrow L$ se fait (voir figure 2.7) entre le niveau d'énergie de l'orbitale la plus haute occupé "HOMO" du métal riche en électrons, pouvant jouer le rôle du métal donneur des électrons et le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre "LUMO" du ligand accepteur, pauvre en densité électronique, on observe alors une rétrodonation de l'orbitale d de type liante π du métal vers l'orbitale antiliante π^* du ligand, on note $\pi_M - \pi_L^*$ pour la transition. En raison de

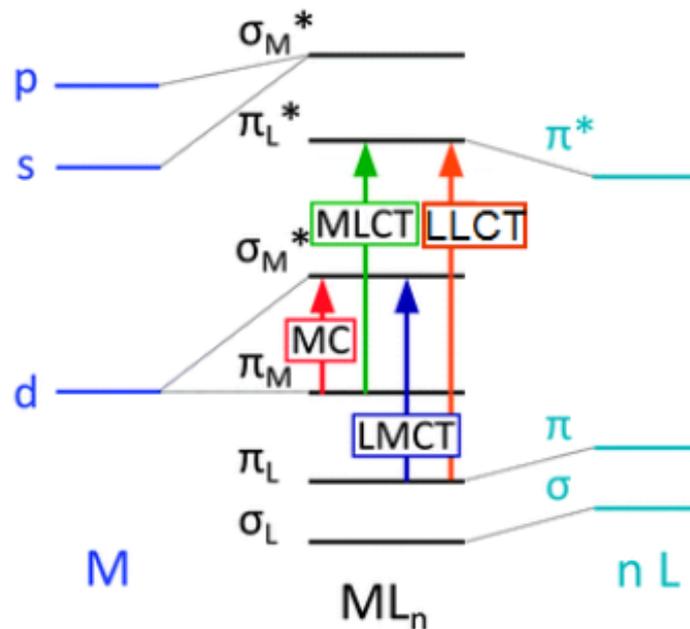


FIGURE 2.7 – Les états excités des composés de coordination.

clarté, les recouvrements σ ou π des orbitales d vacantes du métal sont notés ici respectivement

par abus de langage comme σ_M^* ou π_M^* .

Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT), $L \rightarrow M$, cette fois c'est le ligand qui est riche en électrons et le métal va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (LUMO) de type antiliante σ^* est développée sur le métal, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (HOMO), de type liante π , du ligand pour que le transfert de charge ait lieu [37].

Dans un complexe de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (LLCT). Dans ce cas, l'orbitale liante π est le HOMO du ligand donneur et l'orbitale antiliante π^* est le LUMO du ligand accepteur.

On peut également observer la transition, sur la même orbitale d du métal, de l'orbitale liante π vers l'orbitale antiliante σ^* , $\pi_M - \sigma_M^*$, (transition d-d) correspond à un état excité pour la transition centrée sur le métal (MC).

Jusqu'à présent on s'est limité à la HOMO de type π pour le ligand. En toute rigueur, on devrait prendre l'interaction de toutes les orbitales frontières des ligands suffisamment proches en énergie des orbitales du métal afin de former le diagramme orbitalaire complet. La construction de diagramme complet se fait en interagissant les orbitales du fragment métallique avec les fragments des ligands. Les expérimentateurs se sont appuyés sur les développements théoriques proposés au cours du siècle dernier, **LA THÉORIE DU CHAMP DES LIGANDS** permet de déterminer les modes de coordination entre le métal et les ligands. C'est à partir de cette théorie que les expérimentateurs ont attribué les bandes caractéristiques des spectres d'absorption des complexes de métaux de transition à certains transferts de charge.

2.3.7 Spectre d'absorption UV-Visible

Nous avons également été amenés à étudier l'absorption de la molécule, dans ce cas, nous avons calculé les énergies d'absorption des transitions électroniques. Ces énergies ont été obtenues en calculant les différences des énergies entre l'état fondamental et les différents états excités. Par conséquent, les spectres expérimentaux sont constitués des bandes d'absorption, lui mêmes sont constituées d'un grand nombre de raies d'absorption correspondant aux transitions électroniques verticales. Si la résolution du spectre le permet, il est possible de tirer des informations sur la

structure électronique des différents états excités peuplés lors de l'absorption. Pour l'instant, nous avons uniquement discuté de l'énergie des transitions d'absorption. L'autre grandeur qui détermine l'apparence des spectres d'absorption électronique : la force d'oscillateur. En considérant les transitions entre états moléculaires comme des transitions dipolaires électriques, la force d'oscillateur (grandeur sans dimension) d'une transition est alors proportionnelle au module au carré du moment dipolaire de transition associé à cette transition, soit $f \propto |\mu|^2$ où μ est le moment de transition dipolaire associé à cette transition. L'expression de la force d'oscillateur est la suivante :

$$f = I - I_0 = A \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (2.2)$$

Cette expression macroscopique peut être exprimée de la manière suivante :

$$f_n = \frac{2}{3} \Omega \sum_i |\langle \Psi_n | r_i | \Psi_0 \rangle|^2 \quad (2.3)$$

où Ω est l'énergie d'excitation de la transition et r_i l'opérateur de position des électrons.

2.3.8 Allure du spectre UV-Visible

Le résultat du calcul d'états excités est un ensemble d'énergies de transition et de forces d'oscillateur, comme on a déjà exposé, cet ensemble combiné permet d'obtenir un spectre « pic » (partie gauche de la figure 2.8). Afin de reproduire au mieux l'allure d'un spectre expérimental, il est courant de considérer l'ensemble d'énergies et d'intensités relatives de transitions électroniques et de placer une fonction gaussienne sur chacune des transitions verticales. On appelle cela une convolution de spectre. Un exemple est donné à la partie droite de la figure 2.8.

Une fonction gaussienne a pour expression

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

Soit une fonction à une variable et deux paramètres. Ces deux paramètres sont dans notre cas l'énergie d'excitation, qui définit la position du pic, et la largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) liée au paramètre δ par la relation :

$$\text{FWHM} = 2 \delta \sqrt{2 \ln(2)} \quad (2.5)$$

Le spectre total est donc une somme de gaussiennes.

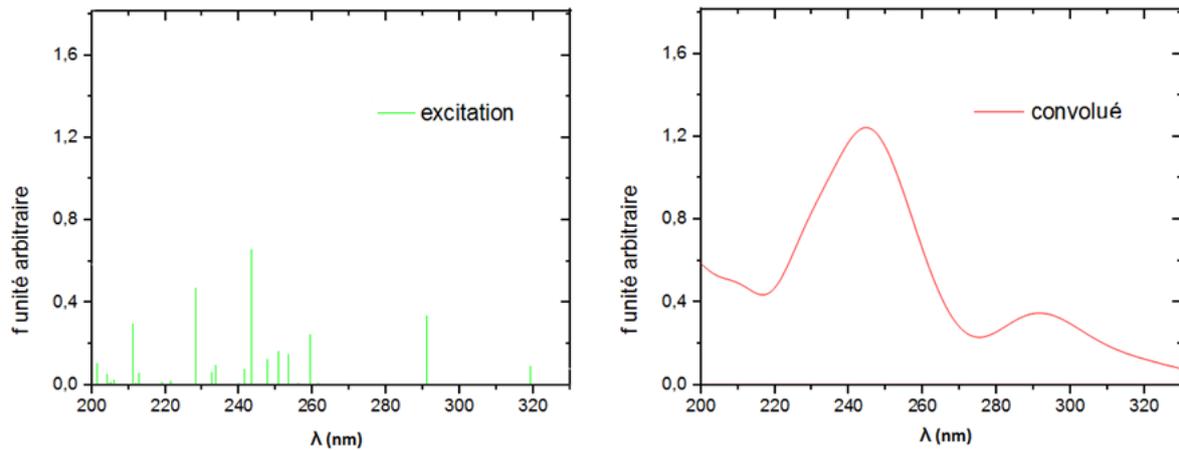


FIGURE 2.8 – Obtention d’un spectre de type « pic » (à gauche) et exemple de spectre convolué (à droite).

Généralement, La bande d’absorption observée, est caractérisée par sa position en longueur d’onde max, nm (ou en nombre d’onde, cm^{-1}) et par son intensité liée au coefficient d’extinction molaire ϵ_{max} .

2.3.9 Solvatochromisme

Pour la suite du manuscrit, il est important d’introduire la notion de solvatochromisme. Lorsqu’un chromophore n’est pas isolé mais placé dans un milieu comportant des molécules, les propriétés électroniques liées à l’absorption d’un photon peuvent être modifiées par la présence de cet environnement.

On parle de bathochromisme lorsque le spectre d’absorption du chromophore est déplacé vers des longueurs d’onde plus élevées. L’effet inverse, dans lequel le spectre d’absorption est déplacé vers les longueurs d’onde plus faibles, est appelé hypsochromisme.

Lorsque l’intensité d’absorption est modifiée, on parle d’hyperchromisme quand celle-ci augmente et d’hypochromisme lorsque celle-ci diminue. Les différents effets sont résumés dans la figure (2.9)

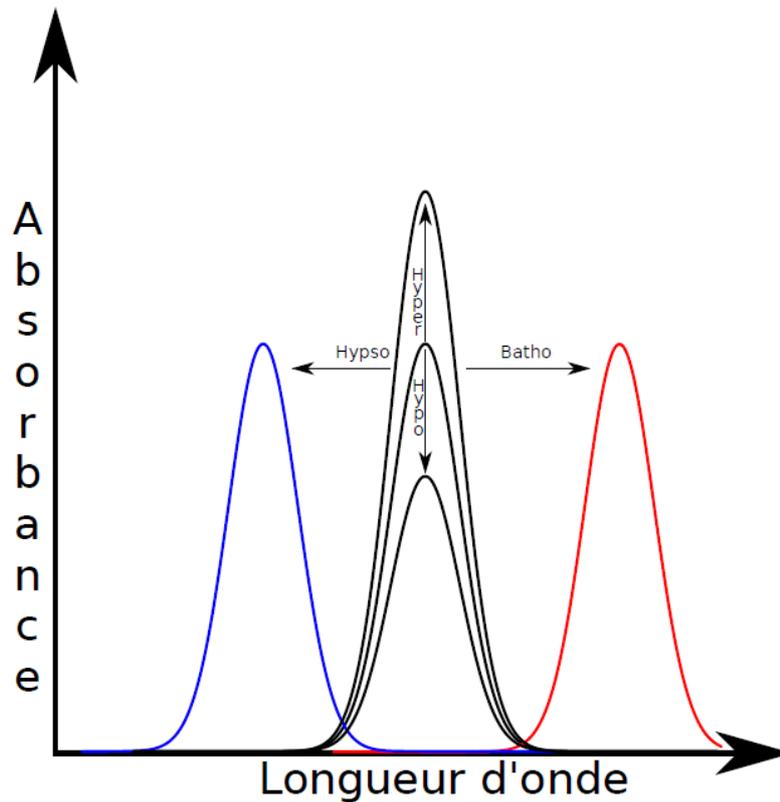


FIGURE 2.9 – Schéma présentant les termes liés au solvatochromisme.

2.4 Généralités sur la spectroscopie infrarouge

L'absorption du rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est située dans l'infrarouge permet de sonder les différents modes de vibration de la molécule. Le domaine de longueur d'onde est divisé en plusieurs sous-domaines : l'infrarouge proche s'étend de $0.8 \mu\text{m}$ à $2.5 \mu\text{m}$ environ, l'infrarouge moyen s'étend de $2.5 \mu\text{m}$ à $16 \mu\text{m}$ et enfin la gamme $16\text{-}500 \mu\text{m}$ correspond à l'infrarouge lointain. C'est dans l'infrarouge moyen que se trouvent généralement les bandes fondamentales d'absorption qui sont les plus intenses.

Il existe différents modes de vibration dépendant du mouvement effectué par les atomes lors de la vibration :

- l'élongation (stretching) symétrique ou asymétrique
- le balancement (wagging)
- la déformation hors du plan (rocking)
- le cisaillement (scissors)
- la respiration (breathing).

2.4.1 Spectre IR

Lorsque la fréquence du rayonnement incident et la fréquence propre d'un mode de vibration de la molécule coïncident, il y a absorption et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise, on observe alors un pic d'absorption à la longueur d'onde correspondante. L'acquisition des spectres est réalisée pour une gamme d'onde allant de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} (domaine de vibration des molécules).

Un spectre infrarouge permet d'avoir les informations qualitative qui permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques. Les nombres d'onde auxquelles apparaissent les absorptions sont fonction de la masse des atomes mis en jeu et de la nature de leurs liaisons et de l'environnement de la liaison. L'intensité de l'absorption au nombre d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. Toutefois l'amplitude des bandes d'absorption dépend aussi de la force d'oscillateur qui est dépendante de la nature des atomes constituant la liaison.

2.4.2 Allure du spectre IR

Le profil théorique du spectre d'absorption est constitué d'un ensemble de pics correspondant à des transitions vibrationnelles. La position du pic d'absorption, son intensité et sa largeur à mi-hauteur sont les facteurs permettant de déterminer les modes de vibrations mis en jeu dans la molécule. Sous l'influence des perturbations créées par la configuration des premiers et seconds voisins, la position du pic donne lieu à une bande d'absorption décalée en nombre d'onde ($\Delta\lambda$: *petitintervalle*) et élargie. Cet élargissement décrit par une fonction gaussienne définie en (2.4) et la largeur totale à mi-hauteur FWHM de l'élargissement est donnée en (2.5)

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Les détails de calculs

Cette partie présentée ici se place dans le cadre de l'étude théorique des complexes de métaux de transition, avec et sans solvant, tels que le Nickel et le palladium. Notre choix a été motivé par le fait que l'étude expérimentale de ces complexes est publiée par Hadi Amiri Rudbari et ses collaborateurs en 2016 [17]. Les expérimentateurs ont synthétisé les deux complexes Di-[(2-allyliminomethyl-4-methyl)phenolato]Nickel(II) et Di-[(2-allyliminomethyl)phenolato]palladium(II) et ils ont déterminé les paramètres géométriques X-Ray et les deux spectres UV-Visible et IR. Nous avons pu reproduire leurs résultats avec le code de calcul GAUSSIAN 09 à l'aide des méthodes DFT et TDDFT.

Les calculs ont été réalisés en utilisant un ensemble de base de type SV qui comprend des fonctions de polarisation pour tous les atomes et qui rajoute les fonctions de diffusion s et p aux atomes non-hydrogènes. Pour valider ces résultats, nous avons aussi employé, un ensemble de base LANL2DZ, une base DZ paramétrisée pour son utilisation avec des potentiels de cœur effectifs (ECP), pour les atomes de Ni et Pd, et pour les atomes de C, H, O et N nous avons utilisé un ensemble de base TZ aux fonctions de polarisation et de diffusion : 6-311G+(d,p). Pour tout le cas des molécules traitées, l'étude géométrique est faite au niveau de calcul DFT/B3LYP et DFT/mPW91PW. Les spectres d'absorption électroniques correspondent aux géométries optimisées des molécules modèles ont été obtenus au niveau de calcul TDDFT/B3LYP et TDDFT/mPW91PW et la nature des géométries optimisées a été confirmée comme minimum global par le calcul de leurs fréquences de vibration. Pour tous les cas considérés, les spectres vibrationnels ont été obtenus par le calcul DFT/B3LYP et DFT/mPW91PW avec l'ensemble de base 6-311G+(d,p).

3.2 Synthèse et description de la structure

Les ligands de nos complexes sont de type base de schiff. Ce genre de ligands contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, imine, la base de Schiff est synonyme d'azomethine. En 2016 Hadi Amiri Rudbari et ses collaborateurs ont réalisé la synthèse des ligands de base de Schiff, ils ont dissous de l'allylamine (10 mmoles) dans 30 ml de méthanol ou de chloroforme absolu. Une solution de MeOH (ou EtOH) (20 ml) d'allylamine (6 mmoles) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de 2-méthoxy-5-méthylbenzaldéhyde (pour la préparation du complexe Di-[(2-allyliminomethyl-4-methyl)phenolato]Nickel(II) que nous noterons complexe 1 pour simplifier) (6 mmoles) ou au MeOH (20 ml) du salicyaldéhyde (pour la préparation du complexe Di-[(2-allyliminomethyl)phenolato]palladium(II) que nous noterons par abus de langage complexe 2). La solution jaune a été agitée pendant 2 h à température ambiante. Ensuite, une solution de triéthylamine (8 mmoles) dans du MeOH absolu (5 ml) a été ajoutée à la solution. La solution était essentiellement jaune foncé à ce temps. Le mélange a été agité pendant 10 min, puis une solution de sel métallique approprié (3 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) dans du MeOH absolu (20 ml) a été ajoutée goutte à goutte.

Après addition de NiCl_2 , la couleur de la solution a changé en vert. La solution résultante a été agitée pendant 12 h à température ambiante. La solution verte a été évaporée lentement jusqu'à siccité à température ambiante pour donner un solide vert qui a été purifié par lavage avec 50 ml de méthanol froid et le précipité vert obtenu a été séché à l'air. Des monocristaux appropriés pour la cristallographie aux rayons X ont été obtenus directement à partir du mélange réactionnel. Le rendement typique était de 89% pour $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$.

La solution verte résultante après addition de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mmol) a été chauffée au reflux pendant 12 h. Après concentration à température ambiante, le précipité vert a été recueilli par filtration et purifié par lavage avec du méthanol froid. La recristallisation dans CH_2Cl_2 a donné des cristaux simples du complexe 2 approprié pour la cristallographie aux rayons X. Le rendement typique était de 82% pour $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}$.

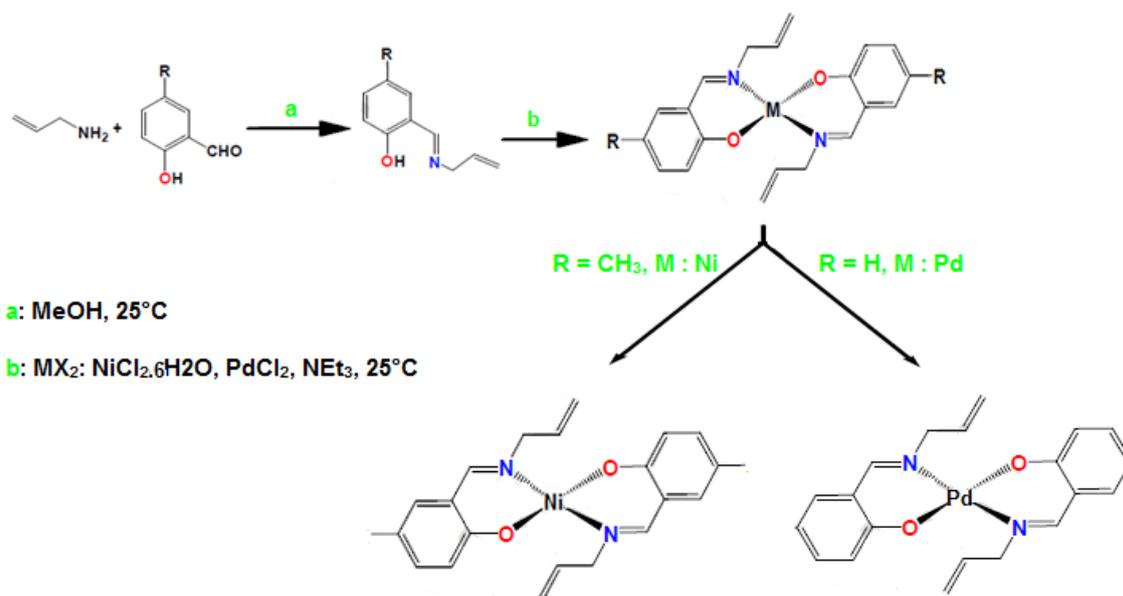


FIGURE 3.1 – Liaisons synthétiques pour la préparation des complexes.

De la figure 3.1, nous observons que les molécules ayant des groupements riches en électrons, ainsi que l'unité moléculaire contient un atome de métal (R = CH₃, M : Ni ; R = H, M : Pd) au centre, inséré entre deux ligands bi-dentate ayant chacun deux atomes, une d'azote et l'autre d'oxygène en configuration *Cis*.

3.3 Étude de la géométrie

Les calculs d'optimisation de géométrie des deux complexes 1 et 2 ont été effectués à l'état gaz au niveau DFT/B3LYP. Les mêmes calculs ont été effectués en présence du solvant méthanol avec les deux fonctionnelles B3LYP et mPW91PW. L'effet du solvant a été pris en compte avec le modèle PCM. Il est à noter que tous les calculs ont été effectués avec une contrainte de symétrie *Ci*. Les figures (3.2) et (3.3) montrent les deux géométries optimisées pour les deux complexes étudiés. Les valeurs des grandeurs géométriques obtenues (les longueurs de liaisons et les angles) sont représentées dans les tableaux (3.1) et (3.2), et la discussion est faite sur la base des résultats expérimentaux.

3.3.1 Étude géométrique du complexe Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl]phenolato Nickel(II)

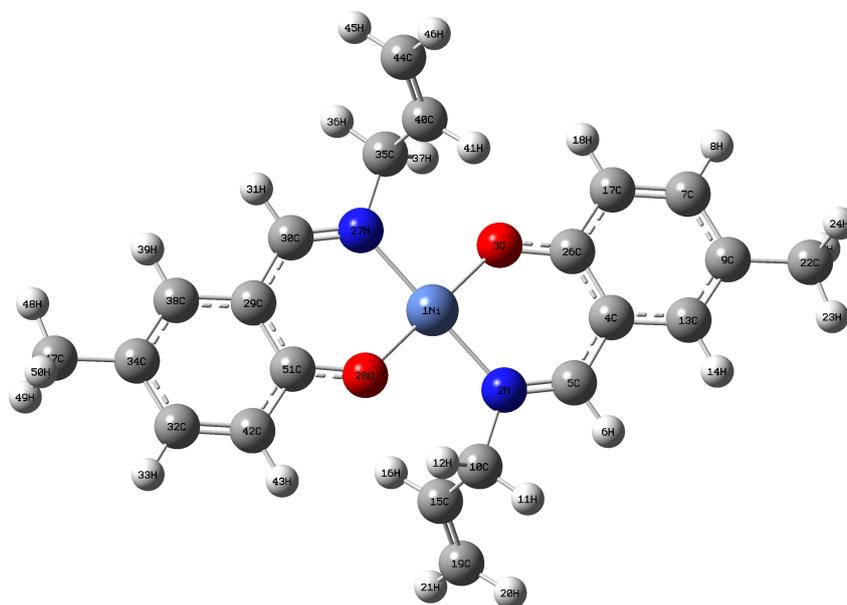


FIGURE 3.2 – Structure optimisée du complexe 1. Les numéros sur les atomes correspondent à ceux référencés dans le tableau (3.1)

TABLE 3.1 – Données expérimentales et paramètres structuraux du complexe 1 à l'état gaz calculés par la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.

Les distances (Å)	B3LYP (gaz)	B3LYP	mPW91PW	Expérimentales
Ni-O(3)	1.863	1.867	1.852	1.836
Ni-O(28)	1.863	1.867	1.852	1.836
Ni-N(2)	1.950	1.953	1.954	1.927
Ni-N(27)	1.950	1.953	1.954	1.927
Les angles (°)	B3LYP (gaz)	B3LYP	mPW91PW	Expérimentaux
O(3)-Ni-N(2)	92.12	91.91	92.00	92.52
N(2)-Ni-O(28)	87.87	88.08	87.99	87.47
O(28)-Ni-N(27)	92.12	91.91	92.00	92.52
N(27)-Ni-O(3)	87.87	88.08	87.99	87.47

Du tableau (3.1), nous observons que les résultats de l'optimisation de la géométrie sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Les distances des liaisons calculées sont également de 1.863 Å pour Ni-(3)O et Ni-(28)O, avec une erreur moyenne de 0.027 Å et de 1.950 Å pour Ni-(2)N et Ni-(27)N, avec une valeur proche de la limite expérimentale d'erreur de ± 0.023 Å. L'effet de solvant est aussi un paramètre à prendre en compte lors de la déformation de la géométrie moléculaire de complexes. En effet, les molécules absorbantes de solvant "le méthanol" influencent les distances des liaisons auxquelles est coordonné le Nickel, via des interactions intermoléculaires avec une erreur moyenne de 0.029 Å par rapport aux résultats expérimentaux et de 0.025 Å par rapport à ceux obtenus à l'état gaz. Les mêmes liaisons de ce composé sont calculées par la fonctionnelle mPW91PW, ce qui mène à un accroissement des liaisons par rapport aux résultats expérimentaux d'environ 0.021 Å et bien plus faible que celui obtenu par la fonctionnelle B3LYP.

Du reste, les angles obtenus par un calcul DFT/B3LYP de la molécule à l'état gaz sont en bon accord avec les données expérimentales avec une erreur moyenne de 0.4 °. Les angles calculés par la mPW91PW sont également en très bon accord avec les données expérimentales par comparaison à ceux calculés par la B3LYP, bien que présentant une légère différence de 0.61° par cette dernière fonctionnelle et de 0.52° par la mPW91PW. On constate globalement que les différents résultats sont comparables et reflètent de façon correcte l'expérience ; on note cependant une surprenante qualité des calculs obtenus par la fonctionnelle mPW91PW. De ce fait, les angles de liaisons autour de Ni sont (3)O-Ni-(2)N 91.91° , (2)N-Ni-(28)O 88.08°, (28)O-Ni-(27)N 91.91° , (27)N-Ni-(3)O 88.08°, lesquels sont très proches ou identiques à 90°, indiquent une légère déformation de la configuration plan carré de la molécule étudiée.

3.3.2 Étude géométrique du complexe Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palladium(II)

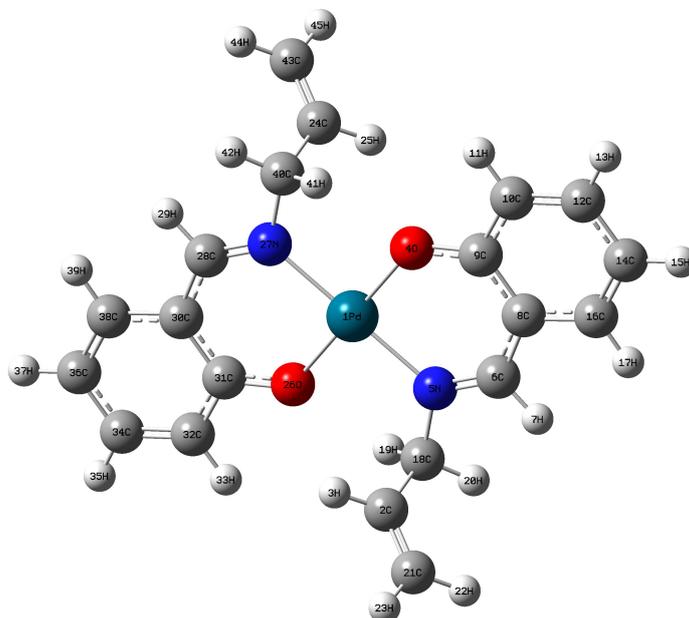


FIGURE 3.3 – Structure optimisée du complexe 2. Les numéros sur les atomes correspondent à ceux référencés dans le tableau (3.2)

TABLE 3.2 – Données expérimentales et paramètres structuraux du complexe 2 à l'état gaz calculés par la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.

Les distances (Å)	B3LYP (gaz)	B3LYP	mPW91PW	Expérimentales
Pd-O(4)	2.028	2.033	2.014	1.981
Pd-O(26)	2.028	2.033	2.014	1.981
Pd-N(5)	2.057	2.062	2.039	2.017
Pd-N(27)	2.057	2.062	2.039	2.017
Les angles (°)	B3LYP (gaz)	B3LYP	mPW91PW	Expérimentaux
O(4)-Pd-N(27)	88.70	88.95	88.71	88.08
N(27)-Pd-O(26)	91.29	91.04	91.28	91.91
O(26)-Pd-N(5)	88.70	88.95	88.71	88.08
N(5)-Pd-O(4)	91.29	91.04	91.28	91.91

nous remarquons que dans le tableau (3.2), il a été rapporté que la distance moyenne Pd-O pour cette molécule à l'état gaz est de $1.981 \pm 0.047 \text{ \AA}$, semblable à nos résultats obtenus par la fonctionnelle B3LYP, tandis que la distance Pd-N a été estimée comme étant proche de 2.057 \AA avec une valeur d'erreur 0.040 \AA . Clairement, à ce que nous avons trouvé, avec le solvant absorbant, par le calcul DFT avec les deux fonctionnelles, l'erreur moyenne par rapport aux valeurs expérimentales est égale à 0.049 \AA par la B3LYP et égale à ou plus petite que 0.028 \AA par la deuxième fonctionnelle.

Les angles sont en bon accord avec les données expérimentales avec une erreur moyenne de 0.63° par le calcul DFT/B3LYP. Sous l'influence des molécules du solvant les angles s'accroissent par rapport à ceux obtenus expérimentalement avec une erreur moyenne d'environ 0.87° par la B3LYP et de 0.63° par la fonctionnelle mPW91PW. cette dernière constitue à nos yeux la meilleure fonctionnelle dans le cadre de l'optimisation de la géométrie. Le plan carré de coordination du métal Pd est déformé par des angles valant de 88.71° pour les angles O(26)-Pd-N(5) et O(4)-Pd-N(27) et de 91.28° pour les angles N(27)-Pd-O(26) et N(5)-Pd-O(4).

3.4 Étude orbitalaire

L'étude orbitalaire a été effectuée sur les géométries des deux complexes optimisées. Vu que les calculs ont été effectués dans une symétrie C_i , les orbitales moléculaires de complexes 1 et 2 adoptent une des deux symétries Au ou Ag (représentation irréductibles du groupe ponctuel C_i). Dans cette analyse nous avons déterminé les distributions de la densité électronique sur le squelette moléculaire. Les résultats sont représentés aussi dans les tableaux des orbitales moléculaires de chaque complexe.

3.4.1 Étude orbitalaire du complexe Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl]phenolato Nickel(II)

TABLE 3.3 – Les HOMOs et LUMOs d'intérêt avec leurs énergies (en eV), leurs caractères (en %) et leurs symétries du complexe 1 à l'état gaz obtenues avec la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.

B3LYP (gaz)			
Les OMs	L'énergie (eV)	Caractère des orbitales	Symétrie
LUMO+4	0.176	66% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 30% π_{allyl}^*	AG
LUMO+3	0.109	50% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 44% π_{allyl}^*	AG
LUMO+2	-1.539	47% dNi + 55% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AU
LUMO+1	-1.595	78% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 19% dNi	AG
LUMO	-1.654	96% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AU
ΔE	3.646		
HOMO	-5.300	82% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 14% dNi	AG
HOMO-1	-5.787	94% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AG
HOMO-2	-6.481	93 % dNi	AG
HOMO-3	-6.533	36% dNi + 60% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AG
HOMO-4	-6.911	94% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AU
HOMO-5	-7.103	60% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 40% π_{allyl}^*	AG
B3LYP (meOH)			
Les OMs	L'énergie (eV)	Caractère des orbitales	Symétrie
LUMO+4	0.030	50% π_{allyl}^* + 46% $\pi_{\text{N-mephen}}^*$	AU
LUMO+3	-0.057	51% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 44 % π_{allyl}^*	AG
LUMO+2	-1.635	35% dNi + 62% $\pi_{\text{N-mephen}}^*$	AU
LUMO+1	-1.798	97% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AG
LUMO	-1.814	65% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 32% dNi	AU
ΔE	3.679		
HOMO	-5.493	85% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 14% dNi	AG
HOMO-1	-5.975	97% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AG
HOMO-2	-6.616	90 % dNi	AG
HOMO-3	-6.704	40% dNi + 58% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AG
HOMO-4	-7.068	96% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AU
HOMO-5	-7.245	53% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 46% π_{allyl}^*	AG

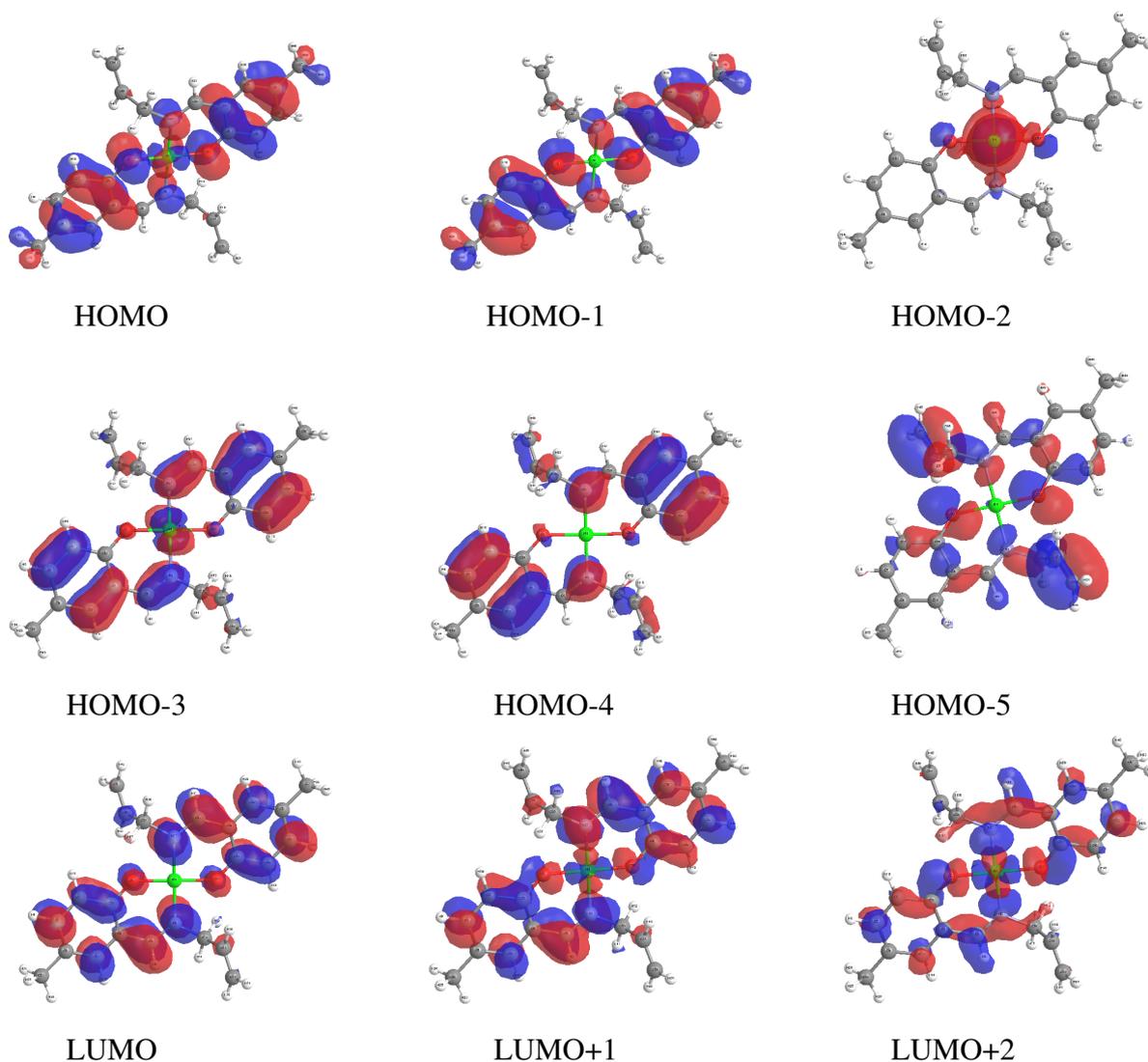
mPW91PW (meOH)			
Les OMs	L'énergie (eV)	Caractère des orbitales	Symétrie
LUMO+4	0.243	74% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 24% π_{allyl}^*	AU
LUMO+3	0.140	58% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 32% π_{allyl}^*	AG
LUMO+2	-1.304	57% dNi + 40% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AU
LUMO+1	-1.622	87% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$ + 10% dNi	AG
LUMO	-1.655	97% $\pi_{\text{NCH-mephen}}^*$	AU
ΔE	4.097		
HOMO	-5.752	87% $\pi_{\text{NCH-mephen}}$ + 12% dNi	AG
HOMO-1	-6.224	97% $\pi_{\text{NCH-mephen}}$	AG
HOMO-2	-7.017	38 % dNi + 59% $\pi_{\text{NCH-mephen}}$	AG
HOMO-3	-7.087	83% dNi + 16% $\pi_{\text{NCH-mephen}}$	AG
HOMO-4	-7.354	96% $\pi_{\text{NCH-mephen}}$	AU
HOMO-5	-7.539	52% $\pi_{\text{NCH-mephen}}$ + 48% π_{allyl}	AG

Nous observons qu'aux niveaux des calculs DFT/B3LYP à l'état gaz, DFT/B3LYP et DFT/mPW91PW en présence de solvant, les orbitales HOMO et HOMO-3 sont délocalisées sur les orbitales π des ligands de NCH-mephen et localisées sur l'orbitale d du métal. Les orbitales HOMO-1 et HOMO-4 sont délocalisées uniquement sur les orbitales π du fragment NCH-mephen. Au niveau de calcul DFT/B3LYP, la HOMO-2 est centrée et majoritairement localisée sur l'atome du métal, il s'agit donc d'une OM purement métallique de type dNi, vu qu'avec la mPW91PW cette orbitale est légèrement localisée sur l'orbitale d du Nickel, mais elle s'étend aussi dans une mesure importante aux orbitales π de NCH-mephen. La HOMO-5 est délocalisée sur les orbitales des deux unités des ligands : NCH-mephen et allyle, cette orbitale possède une orientation qui l'a rend nettement π liante.

Concernant l'orbitale LUMO, elle est délocalisée sur les orbitales π^* de NCH-mephen, et de même, elle est localisée sur l'orbitale d du métal, par le calcul DFT/B3LYP avec solvant, tandis que la LUMO+1 est délocalisée sur les orbitales π^* vacantes du NCH-mephen. Un phénomène inverse est observé par la fonctionnelle mPW91PW et par le calcul DFT/B3LYP sans solvant, la LUMO possède un caractère π^* antiliant au sein des orbitales de NCH-mephen et la LUMO +1 est délocalisée sur les orbitales π^* virtuelles de NCH-mephen, alors qu'une légère localisation de

cette OM est aussi observée sur les orbitales d métalliques. De tous les cas de calculs, la LUMO+2 est délocalisée sur les orbitales π^* vacantes de NCH–mephen et aussi localisée sur l'orbitale d du Nickel. En ce qui concerne les orbitales LUMO+3 et LUMO+4 sont délocalisées, par les deux cas de calcul DFT (avec et sans solvant) avec la fonctionnelle B3LYP, presque équitablement entre les fragments NCH–mephen et les fragments allyliques, tandis qu'avec la deuxième fonctionnelle mPW91PW, elles sont majoritairement délocalisées sur les orbitales π^* virtuelles de NCH–mephen et dans une certaine mesure sur les orbitales π^* virtuelles de l'allyle.

La molécule en phase gaz, optimisée en symétrie (C_i), présente un écart énergétique HOMO-LUMO très important 3.646 eV. Sous l'influence des molécules de solvant, le gap HOMO-LUMO, il a été mesuré à une valeur de 3.679 eV avec la fonctionnelle B3LYP et de 4.097 eV par la mPW91PW. Il est important de mentionner que la différence ΔE «HOMO-LUMO» a une influence directe sur les spectres d'absorption c'est-à-dire, si ΔE est petit le spectre est décalé vers le rouge.



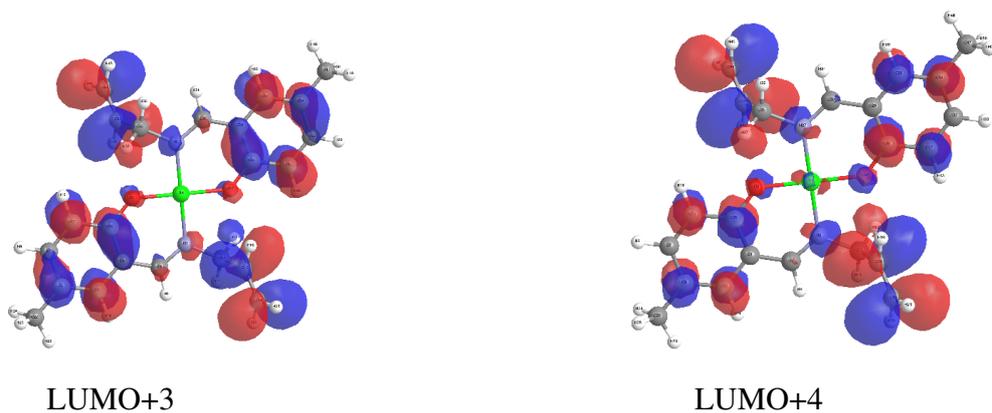
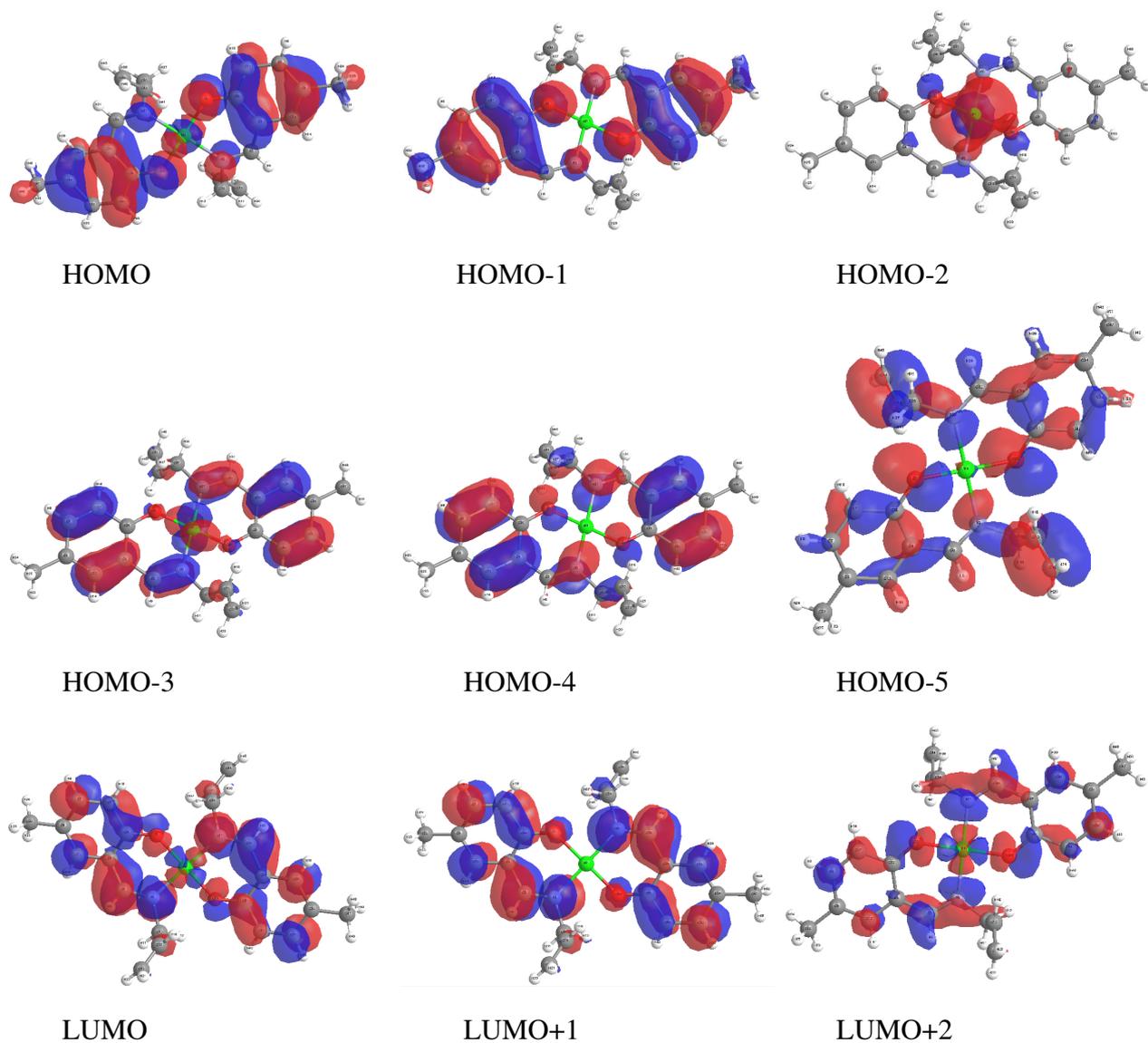


FIGURE 3.4 – les isosurfaces des OM du complexe 1 à l'état gaz obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.



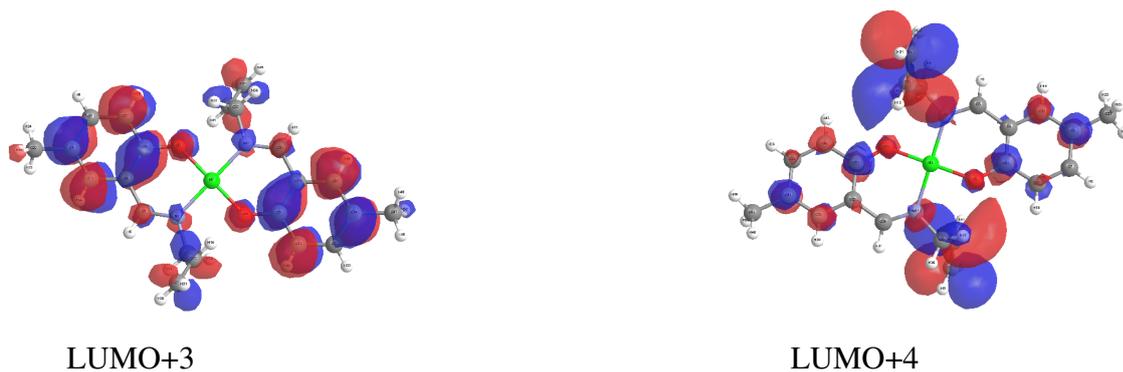
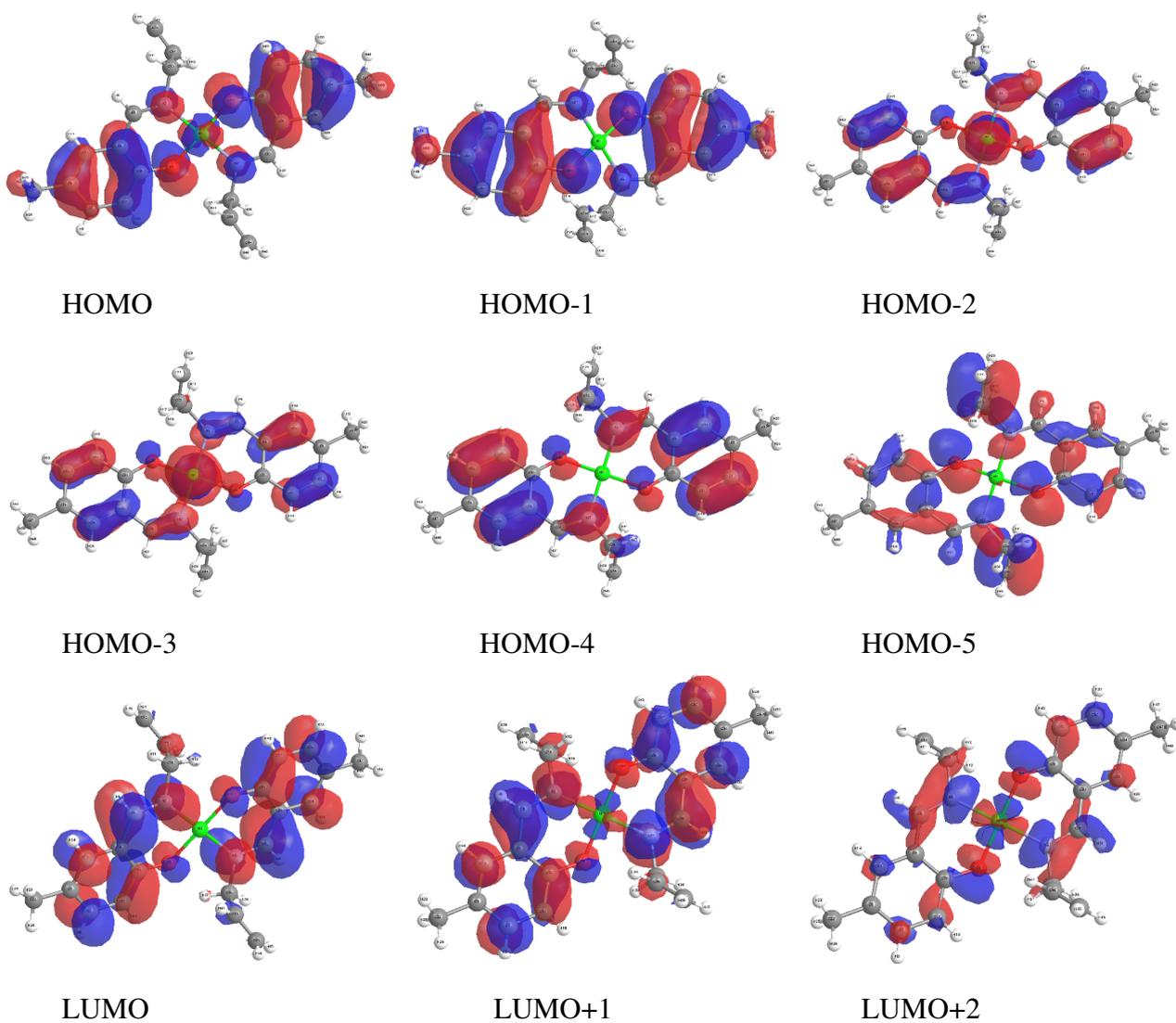


FIGURE 3.5 – les isosurfaces des OMs du complexe 1 avec le solvant obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.



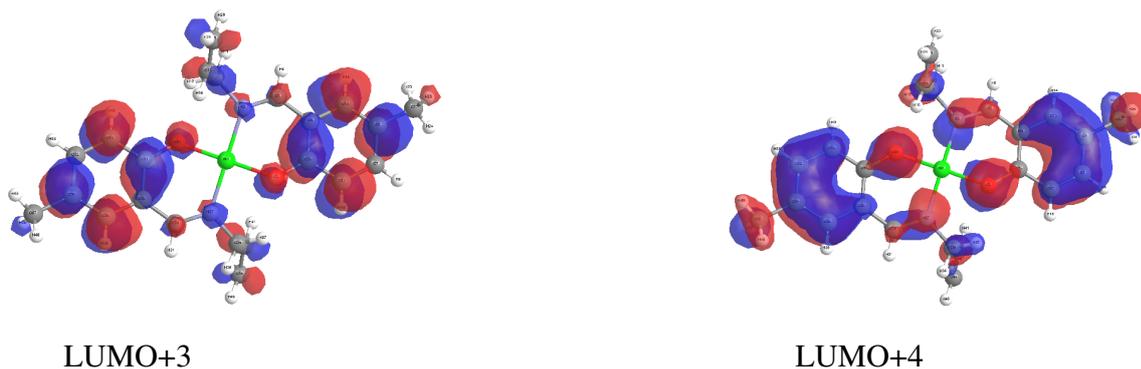


FIGURE 3.6 – les isosurfaces des OMs du complexe 1 avec le solvant obtenues avec la fonctionnelle mPW91PW.

3.4.2 Étude orbitale du complexe Di-[2-allyliminométhyl] phenolato Palladium(II)

TABLE 3.4 – Les HOMO et LUMOs d'intérêt avec leurs énergies (en eV), leurs caractères (en %) et leurs symétries du complexe 2 à l'état gaz obtenues avec la B3LYP et avec le solvant par la B3LYP et la mPW91PW.

B3LYP(gaz)			
Les OMs	L'énergie (eV)	Caractère des orbitales	Symétrie
LUMO+4	0.079	68% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 30% π_{allyl}^*	AG
LUMO+3	-0.004	62% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 34% π_{allyl}^*	AG
LUMO+2	-1.586	84% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 13% dPd	AG
LUMO+1	-1.681	52% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 46% dPd	AU
LUMO	-1.802	96% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AG
ΔE	3.626		
HOMO	-5.428	82% $\pi_{\text{NCH-phen}}$ + 16% dPd	AU
HOMO-1	-5.958	96% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG
HOMO-2	-6.602	72 % dPd + 28% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AU
HOMO-3	-6.627	56% $\pi_{\text{NCH-phen}}$ + 41% dPd	AG
HOMO-4	-7.024	94% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AU
HOMO-5	-7.287	52% $\pi_{\text{NCH-phen}}$ + 48% π_{allyl}	AG

B3LYP(meOH)			
Les OMs	L'énergie (eV)	Caractère des orbitales	Symétrie
LUMO+4	-0.089	94% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AG
LUMO+3	-0.163	77% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 20% π_{allyl}^*	AG
LUMO+2	-1.708	83% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 13% dPd	AG
LUMO+1	-1.873	46% dPd + 51% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AU
LUMO	-1.928	97% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AG
ΔE	3.693		
HOMO	-5.621	82% $\pi_{\text{NCH-phen}}$ + 17% dPd	AU
HOMO-1	-6.158	97% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG
HOMO-2	-6.727	79 % dPd + 21% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AU
HOMO-3	-6.779	36% dPd + 61% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG
HOMO-4	-7.181	94% π_{allyl}	AU
HOMO-5	-7.412	60% π_{allyl} + 40% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG

mPW91PW (meOH)			
Les OMs	L'énergie (eV)	Caractère des orbitales	Symétrie
LUMO+4	0.107	96% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AG
LUMO+3	0.027	80% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AG
LUMO+2	-1.461	53% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 44% dPd	AG
LUMO+1	-1.630	81% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$ + 15% dPd	AU
LUMO	-1.795	97% $\pi_{\text{NCH-phen}}^*$	AG
ΔE	4.081		
HOMO	-5.876	83% $\pi_{\text{NCH-phen}}$ + 16% dPd	AU
HOMO-1	-6.428	97% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG
HOMO-2	-7.054	60% $\pi_{\text{NCH-phen}}$ + 37% dPd	AU
HOMO-3	-7.104	73% dPd + 26% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG
HOMO-4	-7.475	93% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AU
HOMO-5	-7.703	66% π_{allyl} + 33% $\pi_{\text{NCH-phen}}$	AG

À partir de calculs DFT à l'état gaz par la fonctionnelle B3LYP et en présence du solvant méthanol par la B3LYP et la mPW91PW, on note que la HOMO est délocalisée majoritairement sur les orbitales π du NCH-phénolate et localisée dans une certaine mesure sur l'orbitale d du palladium. Les orbitales HOMO-1 et HOMO-4 sont toutes les deux délocalisées sur les orbitales π occupées des ligands de NCH-phénolate. De tous les deux cas de calculs DFT, les orbitales HOMO-2, HOMO-3 sont localisées sur les orbitale d du palladium et délocalisées sur les orbitales π du NCH-phénolate et la HOMO-5 est délocalisée sur les deux unités des ligands (NCH-phénolate et allyle).

Sous l'influence des molécules de solvant, les orbitales LUMO et LUMO+4 obtenues par le calcul DFT avec les deux fonctionnelles, ont une forte délocalisation à caractère π^* prépondérant sur les orbitales virtuelles du NCH-phénolate, tandis qu'en absence de solvant la LUMO est délocalisée sur les orbitales π^* du NCH-phénolate et la LUMO+4 est délocalisée sur les orbitales π^* du NCH-phénolate et aussi sur les orbitales π^* du fragment allylique. En tous les cas de calculs DFT, les orbitales LUMO+1 et LUMO+2 sont délocalisées sur les orbitales π^* vacantes des ligands de NCH-phénolate et localisées sur l'orbitale d du métal. Il est nécessaire de mentionner que la LUMO+1 est délocalisées sur les orbitales des ligands et localisée sur le métal équitablement. La LUMO+3 est délocalisée sur les orbitales π^* du NCH-phénolate, par les calculs DFT/B3LYP, et elle s'étend aussi dans certaine mesure sur les orbitales π^* vacantes des ligands de l'allyle tandis qu'avec l'autre fonctionnelle, elle est délocalisée uniquement sur les orbitales π^* virtuelles des ligands de NCH-phénolate.

Les tableaux des OMs montrent un large écart énergétique de 3.693 eV séparant l'orbitale haute occupée de la première vacante par la B3LYP et de 4.081 eV par la mPW91PW. La différence entre ces deux orbitales est de 3.626 eV de la molécule à l'état gaz.

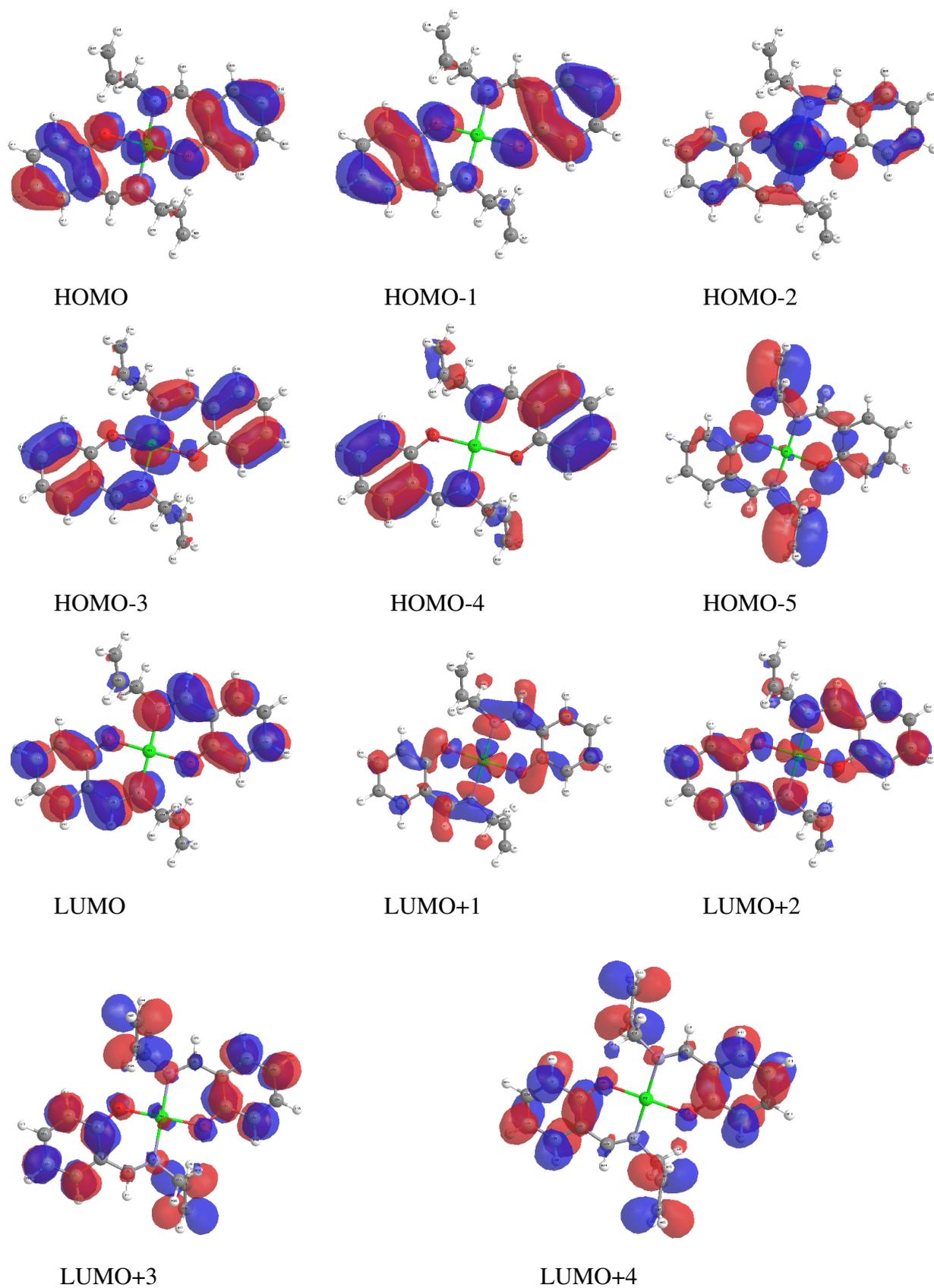


FIGURE 3.7 – les isosurfaces des OMs du complexe 2 à l'état gaz obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.

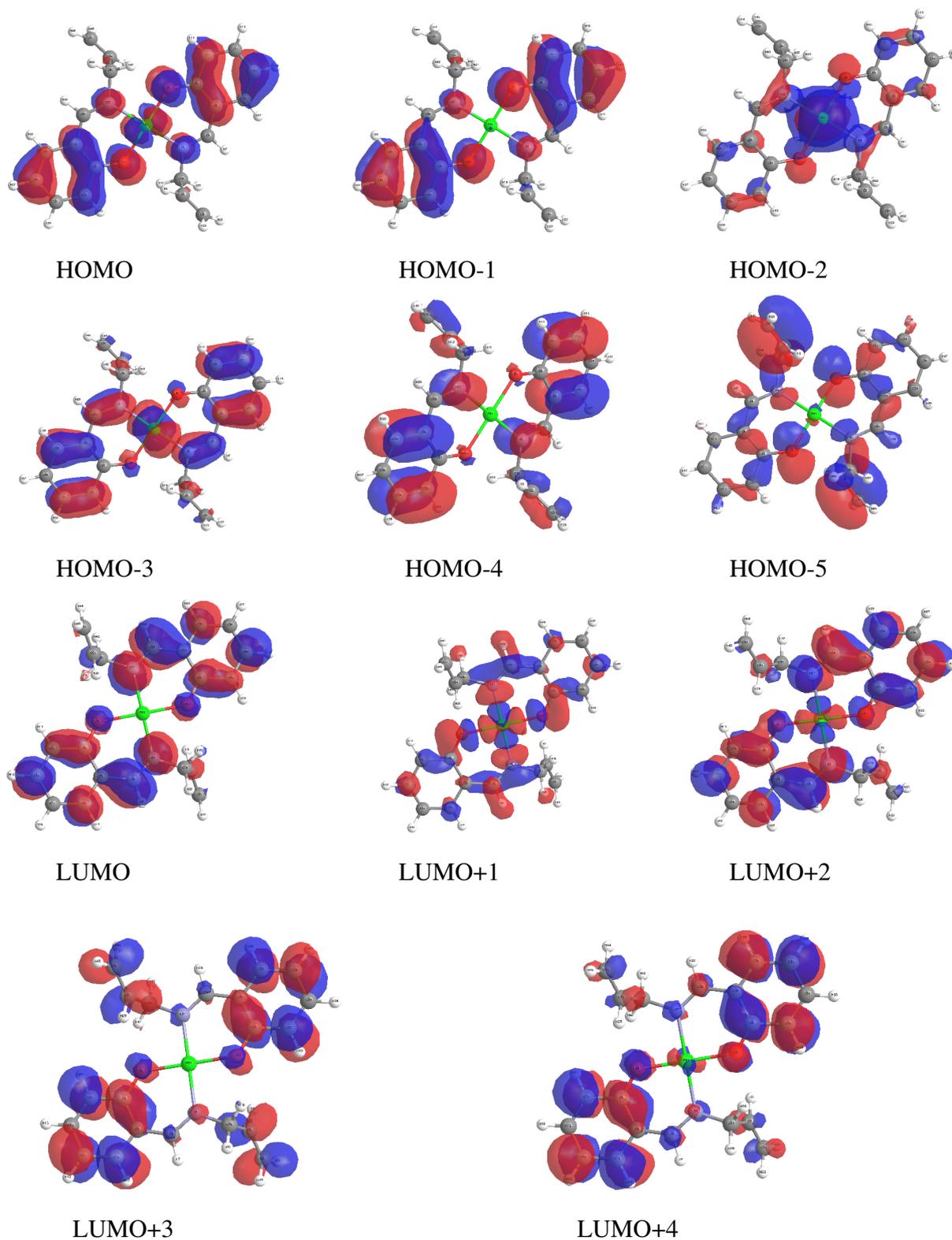


FIGURE 3.8 – les isosurfaces des OMs du complexe 2 avec le solvant obtenues avec la fonctionnelle B3LYP.

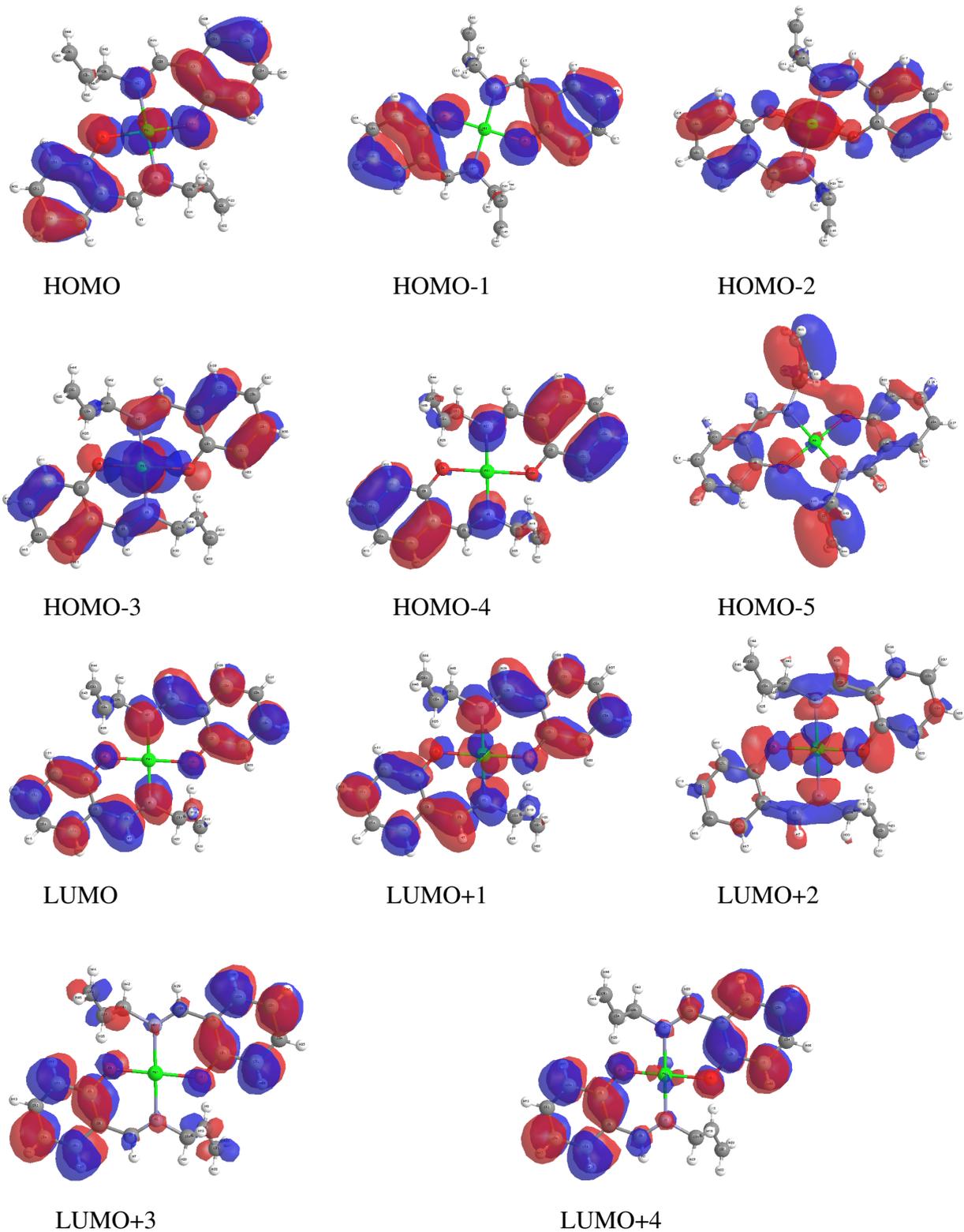


FIGURE 3.9 – les isosurfaces des OMs du complexe 2 avec solvant obtenues avec la fonctionnelle mPW91PW.

3.5 Étude théorique de spectres d'absorption UV-Visible et Infra-rouge des complexes

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus pour les spectres d'absorption UV-Visible des complexes 1 et 2. Notre but est de tenter de reproduire et d'interpréter les résultats expérimentaux des deux complexes en absence et en présence de méthanol. Tous les spectres sont obtenus par convolution grâce à des fonctions gaussiennes centrées sur l'énergie de transition verticale calculée. La largeur à mi hauteur de la gaussienne est fixée à une valeur de 0.42 eV. Les forces d'oscillateurs ainsi que les énergies des 80 transitions verticales les plus basses ont été obtenues au niveau TD-DFT.

3.5.1 Étude théorique du spectre d'absorption électronique du complexe Di-[2-allyliminomethyl-4-methyl] phenolato Nickel(II)

3.5.1.1 Analyse du spectre d'absorption expérimental

La figure (3.10) représente le spectre expérimental du complexe 1 dont les caractéristiques sont données dans le tableau (3.5)

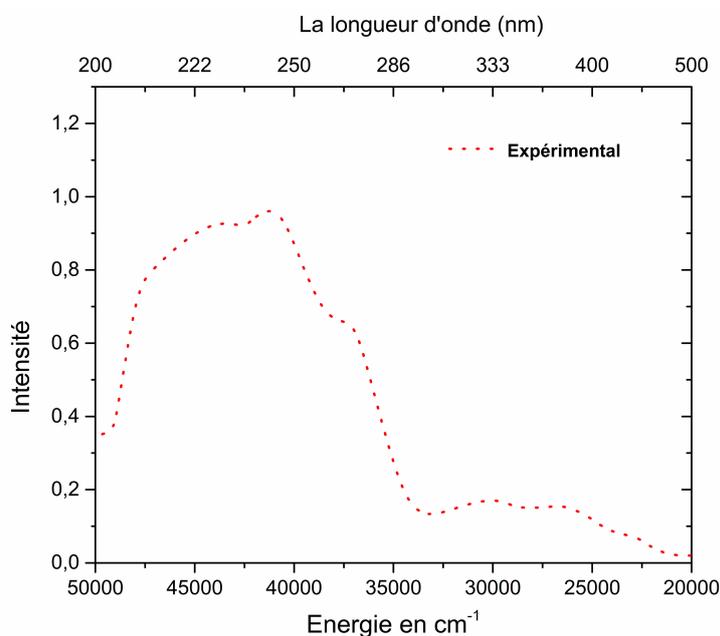


FIGURE 3.10 – Spectre expérimental du complexe 1.

D'après la figure (3.10) le spectre expérimental est composé de quatre bandes d'intensité différentes et d'un épaulement. Nous nous servirons de ce tableau comme référence pour la comparaison avec les résultats théoriques.

TABLE 3.5 – Caractéristiques du spectre expérimental du complexe 1.

	bande 1	bande 2	épaulement	bande 3	bande 4
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	26648	29842	37441	41217	43597

3.5.1.2 Étude TD-DFT du complexe 1 à l'état gaz

À partir de la géométrie optimisée, les énergies, les caractères et les forces d'oscillateur du 80 premiers états excités singulets du complexe 1 ont été déterminés au niveau TD-B3LYP sans l'effet du solvant. Pour cela, nous avons comparé ce spectre avec le spectre expérimental obtenu par Hadi Amiri Rudbari et al [17]. Les résultats sont présentés dans la figure (3.11). Le tableau (3.6) détaille les états excités singulets les plus bas du complexe 1 calculés avec la fonctionnelle hybride B3LYP.

TABLE 3.6 – Les énergies (cm⁻¹ et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 1 à l'état gaz et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

États	Energie (eV)	λ (nm)	f	Symétrie	Transitions	Caractères
S ₅	24743	404	0.0587	Singlet-AU	HOMO->LUMO (97%)	LLCT/MLCT
S ₇	26594	376	0.0002	Singlet- AU	H-1->L+1 (33%) H-1->L+2 (66%)	LLCT/MLCT
S ₁₀	29960	333	0.0914	Singlet- AU	H-1->L+1 (64%) H-1->L+2 (32%)	LLCT/MLCT
S ₁₂	31290	319	0.0006	Singlet- AU	H-2->LUMO (98%)	MLCT
S ₁₃	34137	292	0.1789	Singlet- AU	H-3->LUMO (89%)	LLCT/MLCT
S ₁₆	36835	271	0.0011	Singlet- AU	H-4->L+1 (31%) H-4->L+2 (60%)	LLCT/LMCT
S ₁₇	37195	268	0.0263	Singlet- AU	H-5->L+1 (67%)	LLCT/LMCT
S ₁₉	37975	263	0.1874	Singlet- AU	H-6->LUMO (50%) H-5->L+2 (32%)	LLCT/MLCT/LMCT

S ₂₁	38271	261	0.1643	Singlet- AU	H-7->LUMO (13%) H-6->LUMO (19%) H-5->L+2 (27%) HOMO->L+3 (17%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₂	38881	257	0.0226	Singlet- AU	H-7->LUMO (40%) HOMO->L+3 (35%)	LLCT/MLCT
S ₂₄	39098	255	0.0422	Singlet- AU	H-7->LUMO (23%) H-6->LUMO (14%) H-5->L+2 (20%) HOMO->L+3 (32%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₇	39667	252	0.2305	Singlet- AU	H-4->L+1 (38%) H-4->L+2 (20%) HOMO->L+6 (15%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₂₈	40870	244	0.2036	Singlet- AU	H-9->LUMO (22%) HOMO->L+6 (57%)	MLCT/LLCT
S ₃₁	41345	241	0.0357	Singlet- AU	H-10->LUMO (32%) H-9->LUMO (25%) H-8->L+1 (23%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₃₃	41528	240	0.1725	Singlet- AU	H-9->LUMO (13%) H-8->L+1 (27%) H-8->L+2 (44%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₃₅	42090	237	0.1503	Singlet- AU	H-10->LUMO (32%) H-9->LUMO (26%) H-8->L+2 (11%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₃₆	42404	235	0.0014	Singlet- AU	H-10->LUMO (12%) H-8->L+1 (33%) H-8->L+2 (29%) H-7->LUMO (12%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₃₉	43632	229	0.047	Singlet- AU	H-1->L+4 (35%) HOMO->L+7 (46%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT
S ₄₀	43722	228	0.208	Singlet- AU	H-1->L+4 (50%) HOMO->L+7 (38%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT

S ₄₁	44397	225	0.1795	Singlet- AU	H-1->L+5 (15%) HOMO->L+8 (68%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₄₃	45277	220	0.1026	Singlet- AU	H-1->L+5 (40%) HOMO->L+10 (38%)	LLCT
S ₄₄	45387	220	0.0307	Singlet- AU	HOMO->L+9 (78%)	LMCT/MC
S ₄₅	46426	215	0.3836	Singlet- AU	H-1->L+5 (14%) HOMO->L+9 (11%) HOMO->L+10 (53%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₄₈	47356	211	0.0018	Singlet- AU	H-2->L+3 (97%)	MLCT
S ₅₄	48647	205	0.0093	Singlet- AU	H-3->L+3 (75%)	LLCT/MLCT
S ₅₅	48716	205	0.0025	Singlet- AU	H-2->L+6 (93%)	MLCT
S ₅₈	49184	203	0.0522	Singlet- AU	H-13->L+1 (10%) H-11->L+1 (25%) H-3->L+3 (11%) H-3->L+6 (29%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₆₀	49698	201	0.002	Singlet- AU	H-14->LUMO (15%) H-13->L+1 (25%) H-13->L+2 (21%) H-12->LUMO (13%)	LLCT/MLCT/LMCT

L'état excité singlet S₅ calculé à 24743 cm⁻¹ de force d'oscillateur f = 0.0587, contribue à la formation de la première bande d'absorption. Il correspond à une transition d'intensité plus faible de caractère mixte LLCT/MLCT. Cette bande est assignée à la bande observée expérimentalement à 26648 cm⁻¹. La deuxième bande, quant à elle, est formée par la contribution de l'état excité singlet S₁₀ calculé à 29960 cm⁻¹ (f = 0.0914) de caractères LLCT et LMCT. Cette bande est assignée à la deuxième bande observée expérimentalement. La bande centrée autour de 34137 cm⁻¹ formée par l'état excité S₁₃ de force d'oscillateur f = 0.1789 ne présente pas de maximum mais peut être considérée comme un épaulement, ce dernier est assigné à un épaulement observé expérimentalement à 37441 cm⁻¹. La dégénérescence de plusieurs états excités singulets calculés entre 37195 cm⁻¹ et 42090 cm⁻¹ contribue à la formation d'une bande plus intense du spectre centrée autour de 40000 cm⁻¹, qui présente une redistribution de charge entre les deux ligands mais avec des contributions LMCT et MLCT. Cette bande est assignée à la bande intense du spectre expérimental. L'état S₄₅ de force d'oscillateur f = 0.3836 est le majeur contributeur à la formation

d'une bande intense vers 44608 cm^{-1} . Il possède un caractère mixte LLCT, LMCT vers le métal, MLCT vers l'ensemble des ligands et une redistribution de charge sur le métal MC. Cette bande est assignée à la bande observée expérimentalement à 43597 cm^{-1} .

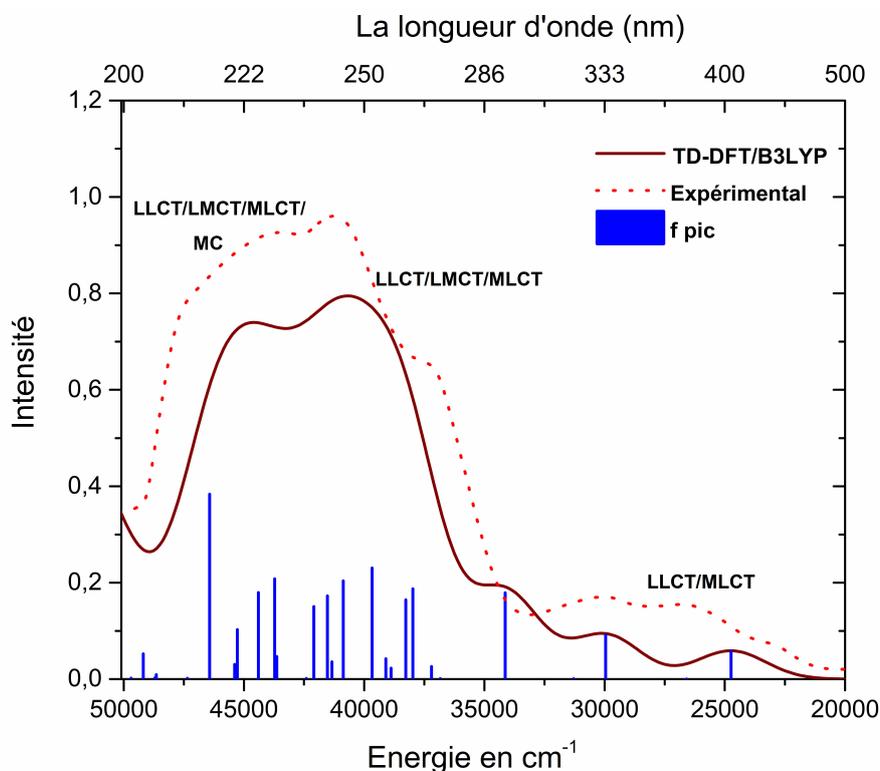


FIGURE 3.11 – Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 1 à l'état gaz calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].

3.5.1.3 Étude TD-DFT du Complexe 1 dans le méthanol

Nous avons calculé les spectres d'absorption du chromophore en présence du solvant avec la méthode TD-DFT avec les deux fonctionnelles B3LYP et mPW91PW. Nous avons obtenu le spectre d'absorption présenté sur la figure (3.12) que l'on va comparer au spectre d'absorption expérimental du complexe 1. L'effet du solvant (méthanol) a été étudié avec le modèle PCM.

TABLE 3.7 – Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 1 solvato dans le méthanol et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

États	Énergie (eV)	λ (nm)	f	Symétrie	Transitions	Caractères
S ₅	24987	400	0.0781	Singlet-AU	HOMO->L+1 (96%)	LLCT/MLCT
S ₇	26633	375	0.0045	Singlet- AU	H-1->LUMO (69%) H-1->L+2 (29%)	LLCT/LMCT
S ₁₀	30262	330	0.104	Singlet- AU	H-1->LUMO (28%) H-1->L+2 (68%)	LLCT/LMCT
S ₁₂	31259	319	0.0023	Singlet- AU	H-2->L+1 (95%)	MLCT
S ₁₃	34152	292	0.266	Singlet- AU	H-3->L+1 (89%)	MLCT/LLCT
S ₁₅	36436	274	0.0639	Singlet- AU	H-5->LUMO (13%) H-4->LUMO (62%) H-4->L+2 (17%)	LLCT/LMCT
S ₁₇	36941	270	0.0582	Singlet- AU	H-5->LUMO (64%) H-4->L+2 (16%)	LLCT/LMCT
S ₁₉	37841	264	0.2145	Singlet- AU	H-6->L+1 (48%) H-5->L+2 (21%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₁	38472	259	0.2999	Singlet- AU	H-7->L+1 (18%) H-6->L+1 (19%) H-5->L+2 (36%) HOMO->L+3 (14%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₂₃	39083	255	0.121	Singlet- AU	H-7->L+1 (31%) H-6->L+1 (21%) H-5->L+2 (11%) H-4->L+2 (10%) HOMO->L+3 (13%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₂₄	39106	255	0.027	Singlet- AU	H-7->L+1 (33%) HOMO->L+3 (46%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₂₇	39794	251	0.1003	Singlet- AU	H-5->L+2 (10%) H-4->LUMO (13%) H-4->L+2 (33%) HOMO->L+3 (17%) HOMO->L+6 (18%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC

S ₂₉	40918	244	0.345	Singlet- AU	H-8->L+1 (15%) HOMO->L+6 (57%)	MLCT/LLCT
S ₃₁	41187	242	0.0501	Singlet- AU	H-9->LUMO (70%)	LLCT/LMCT
S ₃₂	41447	241	0.2346	Singlet- AU	H-10->L+1 (19%) H-8->L+1 (53%) HOMO->L+6 (10%)	LLCT/MLCT
S ₃₅	42250	236	0.1253	Singlet- AU	H-10->L+1 (56%) H-8->L+1 (16%)	LLCT/MLCT
S ₃₆	42766	233	0.0115	Singlet- AU	H-9->LUMO (11%) H-9->L+2 (57%) HOMO->L+7 (14%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT
S ₃₈	43316	230	0.1484	Singlet- AU	H-9->L+2 (18%) HOMO->L+7 (71%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT
S ₄₀	44042	227	0.0313	Singlet- AU	H-1->L+4 (71%) H-1->L+5 (26%)	LLCT
S ₄₁	44979	222	0.0081	Singlet- AU	H-1->L+4 (14%) H-1->L+5 (47%) HOMO->L+8 (27%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₄₃	45427	220	0.0223	Singlet- AU	HOMO->L+9 (90%)	LLCT/MLCT
S ₄₄	46195	216	0.5076	Singlet- AU	H-1->L+5 (17%) HOMO->L+8 (58%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₄₆	46592	214	0.0885	Singlet- AU	HOMO->L+10 (83%)	LMCT/MC
S ₄₈	47077	212	0.0034	Singlet- AU	H-2->L+3 (96%)	MLCT/MC
S ₅₂	48414	206	0.0063	Singlet- AU	H-2->L+6 (89%)	MLCT
S ₅₄	48608	205	0.0015	Singlet- AU	H-11->LUMO (18%) H-3->L+3 (48%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₅₅	48871	204	0.0939	Singlet- AU	H-12->LUMO (17%) H-11->LUMO (21%) H-3->L+3 (37%) H-3->L+6 (12%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₆₀	49659	201	0.003	Singlet- AU	H-13->L+1 (25%) H-12->L+2 (23%) H-3->L+6 (20%)	LLCT/MLCT/LMCT

L'état excité singulet S_5 calculé à $[24987 \text{ cm}^{-1} f = 0.0781]$ contribue à la formation de la première bande d'absorption. Il correspond à une transition de caractère LLCT/MLCT. La deuxième bande est formée par la contribution de l'état excité singulet S_{10} calculé à 30262 cm^{-1} et $f = 0.104$ de caractère LLCT et LMCT. L'état excité singulet S_{13} de symétrie AU calculé à 34152 cm^{-1} de force d'oscillateur $f = 0.266$ est responsable à l'apparition d'un épaulement. La bande la plus intense du spectre centrée autour de 40287 cm^{-1} est composée de nombreuses transitions d'intensité comprises entre 37841 cm^{-1} et 42250 cm^{-1} de caractères LLCT/MLCT ainsi que des transitions à transfert de charge vers le métal LMCT et centrées sur le métal MC. L'état excité singulet S_{44} de force d'oscillateur $f = 0.5076$ contribue à la formation de la quatrième bande d'absorption à 46195 cm^{-1} .

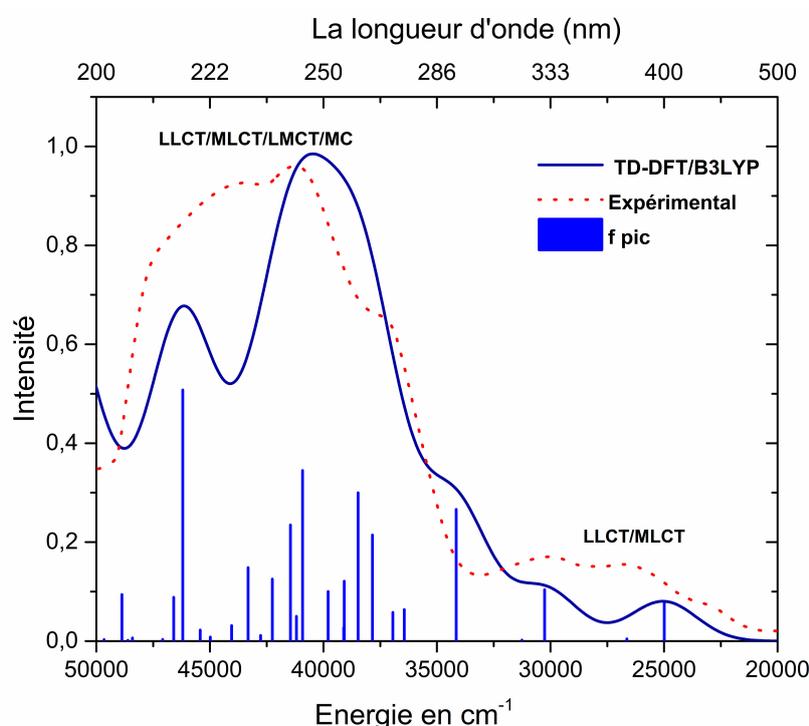


FIGURE 3.12 – Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 1 dans le méthanol calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].

TABLE 3.8 – Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 1 dans le méthanol et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/mPW91PW.

États	Énergie (eV)	λ (nm)	f	Symétrie	Transitions	Caractères
S ₅	26580	376	0.1094	Singlet-AU	HOMO->LUMO (95%)	LLCT/MLCT
S ₇	29507	338	0.0112	Singlet- AU	H-1->L+1 (44%) H-1->L+2 (52%)	LLCT/LMCT
S ₁₀	32085	311	0.0951	Singlet- AU	H-1->L+1 (51%) H-1->L+2 (45%)	LLCT/LMCT
S ₁₂	34058	293	0.0043	Singlet- AU	H-3->LUMO (78%) H-2->LUMO (20%)	MLCT/LLCT
S ₁₃	36414	274	0.266	Singlet- AU	H-3->L+1 (89%) H-2->LUMO (72%)	MLCT/LLCT
S ₁₆	38535	259	0.0291	Singlet- AU	H-8->L+1 (11%) H-5->L+1 (55%) H-4->L+1 (18%)	LLCT/LMCT
S ₁₇	39779	251	0.0686	Singlet- AU	H-4->L+1 (23%) H-4->L+2 (41%)	LLCT/LMCT
S ₁₉	40256	248	0.2506	Singlet- AU	H-7->LUMO (16%) H-6->LUMO (33%) H-5->L+1 (12%) H-5->L+2 (14%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₁	41037	243	0.2239	Singlet- AU	H-7->LUMO (25%) H-5->L+2 (11%) H-4->L+2 (17%) HOMO->L+3 (30%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₂	41114	243	0.4992	Singlet- AU	H-6->LUMO (39%) H-5->L+2 (23%) H-4->L+1 (17%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₅	41531	240	0.0345	Singlet- AU	H-7->LUMO (47%) HOMO->L+3 (30%)	LLCT/MLCT

S ₂₆	42312	236	0.0361	Singlet- AU	H-5->L+2 (19%) H-4->L+1 (13%) H-4->L+2 (19%) HOMO->L+3 (22%) HOMO->L+6 (14%)	LMCT/LLCT/MLCT
S ₂₈	43259	231	0.3957	Singlet- AU	HOMO->L+6 (76%)	LLCT/MLCT
S ₃₁	43959	227	0.0081	Singlet- AU	H-10->LUMO (29%) H-9->LUMO (39%) H-8->L+1 (14%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₃₂	44111	226	0.1719	Singlet- AU	H-9->LUMO (16%) H-8->L+1 (55%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₃₄	44485	224	0.0373	Singlet- AU	H-10->LUMO (35%) H-9->LUMO (16%) HOMO->L+7 (29%)	LLCT/MLCT/MC
S ₃₆	45035	222	0.0205	Singlet- AU	H-9->LUMO (10%) HOMO->L+7 (42%)	LLCT/MLCT/MC
S ₃₈	45952	217	0.0908	Singlet- AU	H-8->L+2 (67%)	LLCT/LMCT
S ₄₀	46695	214	0.0324	Singlet- AU	H-1->L+4 (51%) H-1->L+5 (39%)	LLCT
S ₄₁	47186	211	0.0528	Singlet- AU	H-1->L+4 (15%) H-1->L+5 (35%) HOMO->L+8 (23%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT
S ₄₂	47396	210	0.0162	Singlet- AU	HOMO->L+8 (41%) HOMO->L+9 (38%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT
S ₄₅	48298	207	0.6196	Singlet- AU	H-1->L+4 (14%) H-1->L+5 (21%) HOMO->L+8 (17%) HOMO->L+9 (32%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT
S ₄₆	48729	205	0.0011	Singlet- AU	HOMO->L+9 (11%) HOMO->L+10 (86%)	LLCT/LMCT/MC/MLCT

L'état excité singulet S_5 calculé à $[26580 \text{ cm}^{-1} \text{ } f = 0.1094]$ contribue à la formation de la première bande d'absorption. Il correspond à une transition de faible intensité de types LLCT et MLCT. La deuxième bande est formée par la contribution de l'état excité singulet S_{10} [30262 cm^{-1} et $f = 0.0951$] de caractères LLCT/LMCT. L'état excité singulet S_{13} de symétrie AU calculé à 36414 cm^{-1} de force d'oscillateur $f = 0.266$ est responsable à l'apparition d'un épaulement. La bande la plus intense du spectre centrée autour de 41272 cm^{-1} est composée de nombreuses transitions électroniques calculées entre 40256 cm^{-1} et 43259 cm^{-1} de type transfert de charge LLCT, MLCT ainsi que des transitions à transfert de charge vers le métal LMCT ou centrées sur le métal MC. L'état excité singulet S_{45} de force d'oscillateur assez importante ($f = 0.6196$) contribue à la formation de la quatrième bande d'absorption à 48235 cm^{-1} .

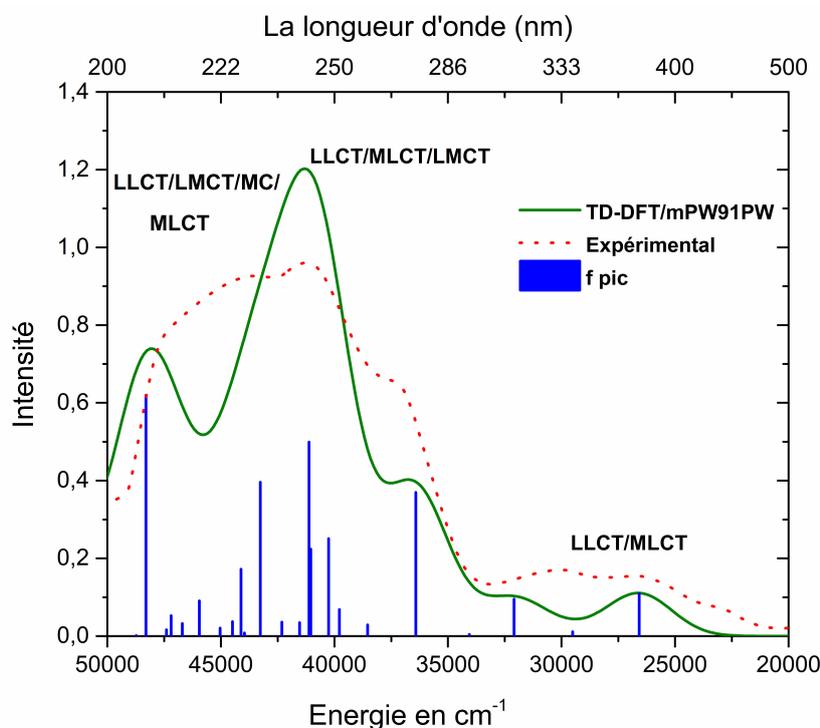


FIGURE 3.13 – Le spectre d'absorption UV-vis du complexe 1 dans le méthanol calculé au niveau TD-mPW91PW (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].

3.5.1.4 Étude comparative

Effet de solvant :

Nous remarquons sur la figure (3.14) que les deux spectres calculés avec et sans solvant au niveau DFT/B3LYP débutent à 21887 cm^{-1} . Tandis que le spectre expérimental débute à 21367

cm^{-1} . Le spectre d'absorption du complexe 1 à l'état gaz calculé par la fonctionnelle B3LYP, présente un déplacement bathochrome par rapport au spectre expérimental pour la première bande à plus basse énergie ainsi que pour l'épaule. La deuxième bande a une valeur beaucoup plus près de l'expérience. La troisième bande subit un léger effet hypochrome par rapport à la bande observée expérimentalement. La quatrième, quant à elle, subit un fort déplacement hypochrome vers les petites longueurs d'ondes. Lorsque le méthanol est ajouté, le spectre subit des modifications notoires, nous citerons, la première bande de plus basse énergie voit son intensité légèrement augmenter, tandis que la bande centrée autour de 30239 cm^{-1} ne subit que très peu de variations. L'épaule du spectre d'absorption calculé par la fonctionnelle B3LYP en présence du solvant voit son intensité augmenter, par rapport à celui obtenu par TD-B3LYP sans solvant.

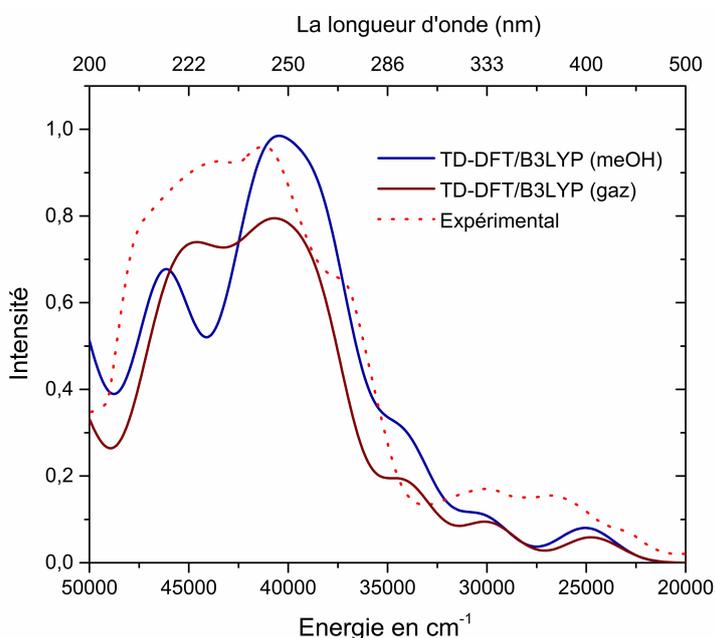


FIGURE 3.14 – Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 1 avec et sans solvant obtenus au niveau TD-DFT/B3LYP .

En présence de molécules de solvant, la troisième bande voit son intensité croître avec un léger déplacement bathochrome tandis que la bande de plus haute énergie voit la sienne diminuer. Cette dernière présente un déplacement hypochrome assez important. Donc on peut dire que l'effet de solvant reproduit mieux les trois premières bandes du spectre expérimental.

Effet de la fonctionnelle :

Nous présentons ici une étude comparative des spectres UV-Visible pour comprendre les effets des différentes fonctionnelles sur les spectres d'absorption. Nous prendrons comme référence le spectre expérimental.

Nous remarquons sur la figure (3.15) que les deux spectres calculés avec les deux fonctionnelles B3LYP et mPW91PW débutent à 22236 cm^{-1} et 23454 cm^{-1} respectivement. Tandis que le spectre expérimental débute à 21367 cm^{-1} . Donc on peut dire que la fonctionnelle B3LYP reproduit mieux le spectre expérimental. La première bande basse en énergie est mieux représentée par la mPW91PW. Tandis que la bande centrée autour de 30246 cm^{-1} , quant à elle, voit son intensité diminuer. Cette bande subit un léger déplacement hypsochrome pour mPW91PW par rapport à la B3LYP et à l'expérience. L'effet le plus remarquable concerne la bande centrée autour de 41155 cm^{-1} , celle-ci présente un nombre d'onde similaire à la valeur expérimentale avec la fonctionnelle mPW91PW, tandis que avec la B3LYP, cette bande subit un léger déplacement bathochrome par rapport à l'expérience.

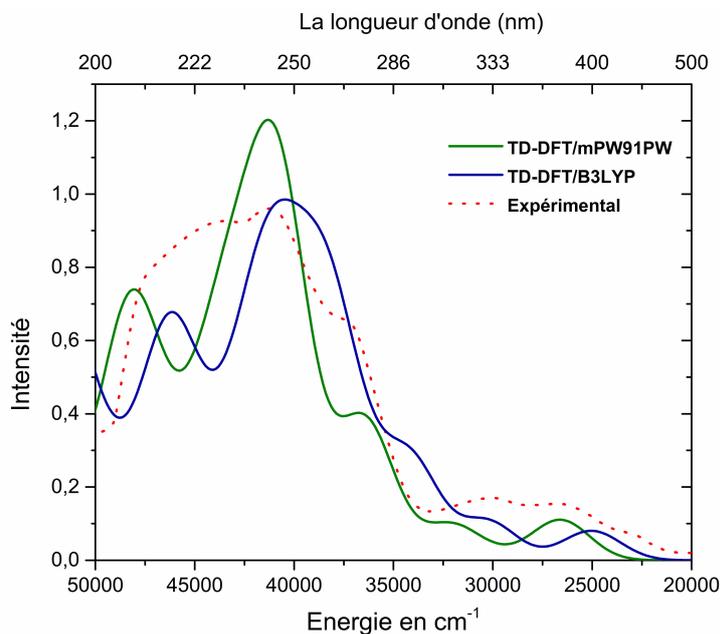


FIGURE 3.15 – Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 1 solvato dans le méthanol obtenus au niveau TD-DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.

La réponse électronique a un effet hyperchrome sur l'ensemble du spectre avec un effet plus marqué sur les bandes à hautes énergies. Cet effet permet d'augmenter l'intensité de la troisième

bande par rapport au spectre expérimental. La bande la plus haute en énergie subit un fort déplacement hypsochrome par rapport au spectre expérimental de 4289 cm^{-1} et au spectre UV-Visible pour la B3LYP de 1997 cm^{-1} . Cependant, il est possible de remarquer une légère augmentation de l'intensité de cette bande pour la mPW91PW par rapport à la B3LYP.

3.5.2 Étude théorique de spectre d'absorption électronique du complexe Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palladium(II)

3.5.2.1 Analyse du spectre d'absorption expérimental

La figure (3.16) représente le spectre expérimental pour le complexe 2. Ce spectre est composé de 4 bandes dont les caractéristiques sont données dans le tableau (3.9)

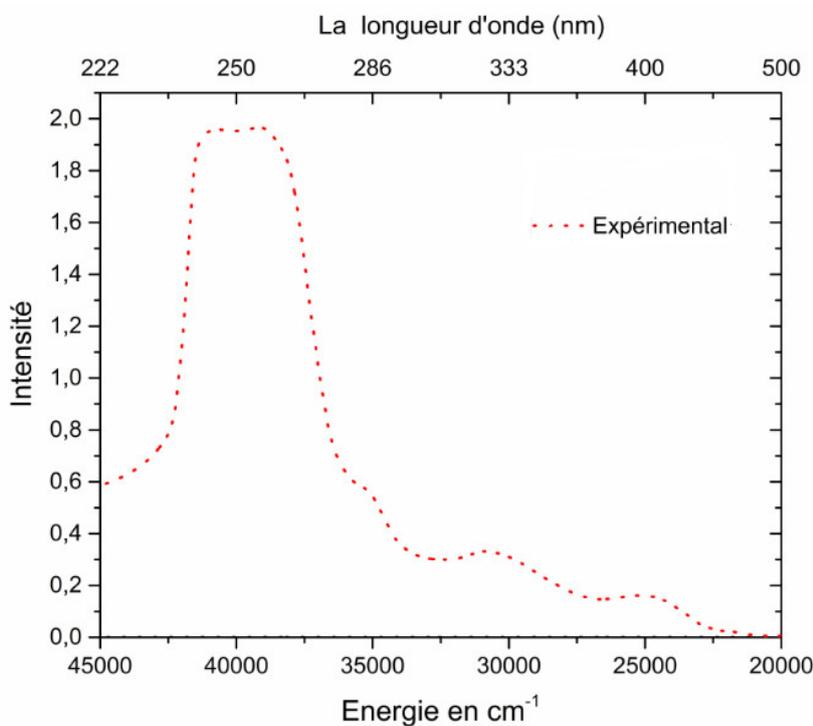


FIGURE 3.16 – Spectre expérimental du complexe 2.

Ce tableau doit être une référence pour les résultats obtenus par calculs.

TABLE 3.9 – Caractéristiques du spectre expérimental du complexe 2.

	bande 1	bande 2	épaulement	bande 3	bande 4
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	25000	30858	35213	38935	41015

3.5.2.2 Étude TD-DFT du complexe 2 à l'état gaz

TABLE 3.10 – Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 2 à l'état gaz et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

États	Energie (eV)	λ (nm)	f	Symétrie	Transitions	Caractères
S ₂	24333	410	0.0531	Singlet-AU	HOMO->LUMO (97%)	LLCT/MLCT
S ₅	27199	367	0.0003	Singlet- AU	H-1->L+1 (87%) H-1->L+2 (12%)	LLCT/LMCT
S ₉	30895	323	0.0748	Singlet- AU	H-1->L+1 (12%) H-1->L+2 (84%)	LLCT/LMCT
S ₁₀	31462	317	0.0009	Singlet- AU	H-3->LUMO (20%) H-2->LUMO (79%)	LLCT/MLCT
S ₁₂	34331	291	0.2237	Singlet- AU	H-3->LUMO (74%) H-2->LUMO (18%)	LLCT/MLCT
S ₁₅	37102	269	0.0001	Singlet- AU	H-4->L+1 (88%) H-4->L+2 (10%)	LLCT/LMCT
S ₁₇	38047	262	0.0015	Singlet- AU	H-9->LUMO (21%) H-6->LUMO (63%)	LLCT/MLCT
S ₁₉	38784	257	0.0735	Singlet- AU	H-7->LUMO (10%) H-5->L+1 (17%) H-4->L+2 (12%) HOMO->L+3 (39%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₂₀	38916	256	0.0182	Singlet- AU	H-7->LUMO (39%) H-5->L+1 (27%) H-5->L+2 (12%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₂₁	39242	254	0.0525	Singlet- AU	H-7->LUMO (40%) H-5->L+2 (18%) HOMO->L+3 (29%) H-5->L+2 (19%)	MLCT/LLCT/LMCT

S ₂₅	39881	250	0.0316	Singlet- AU	H-5->L+1 (10%) H-5->L+2 (16%) H-4->L+2 (17%) HOMO->L+3 (11%) HOMO->L+6 (36%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₂₆	40335	247	0.2881	Singlet- AU	H-5->L+1 (30%)	MLCT/LLCT
S ₂₉	41101	243	0.2382	Singlet- AU	H-9->LUMO (17%) H-4->L+2 (17%) HOMO->L+6 (41%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₃₂	41425	241	0.1925	Singlet- AU	H-9->LUMO (49%) H-8->L+1 (11%) H-4->L+2 (11%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₃₃	41929	238	0.0905	Singlet- AU	H-8->L+1 (55%) HOMO->L+7 (18%)	LMCT/LLCT/MC/MLCT
S ₃₄	42869	233	0.0737	Singlet- AU	H-10->LUMO (42%) H-8->L+2 (31%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₃₅	42955	232	0.0411	Singlet- AU	H-10->LUMO (41%) H-8->L+2 (34%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₃₈	44191	226	0.5688	Singlet- AU	H-8->L+1 (10%) HOMO->L+7 (70%)	LMCT/LLCT/MC/MLCT
S ₃₉	44451	224	0.0321	Singlet- AU	H-1->L+4 (46%) H-1->L+5 (52%)	LLCT
S ₄₁	45444	220	0.0541	Singlet- AU	H-1->L+4 (24%) H-1->L+5 (24%) HOMO->L+8 (31%)	LLCT
S ₄₃	46361	215	0.173	Singlet- AU	H-1->L+5 (11%) HOMO->L+8 (52%) HOMO->L+9 (14%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₄₄	47281	211	0.0182	Singlet- AU	HOMO->L+11 (88%)	
S ₄₅	47491	210	0.0045	Singlet- AU	H-2->L+3 (81%)	LLCT/MLCT

S ₄₇	47677	209	0.1855	Singlet- AU	H-3->L+3 (12%) HOMO->L+9 (66%) H-5->L+2 (19%)	LMCT/LLCT/MC/MLCT
S ₅₂	48817	204	0.0031	Singlet- AU	H-11->L+2 (10%) H-3->L+6 (17%) H-2->L+6 (60%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₅₄	48983	204	0.0297	Singlet- AU	H-3->L+3 (61%) H-2->L+3 (12%)	MLCT/LLCT
S ₅₅	49084	203	0.0133	Singlet- AU	H-11->L+1 (22%) H-11->L+2 (46%) H-2->L+6 (23%)	LLCT/LMCT/MLCT/MC
S ₅₇	49649	201	0.0261	Singlet- AU	H-11->L+2 (15%) H-3->L+6 (51%)	MLCT/LLCT

L'état excité singulet S₂ calculé à 24333 cm⁻¹ de force d'oscillateur f = 0.0531, contribue à la formation de la première bande d'absorption. Il correspond à une transition d'intensité faible de type LLCT/MLCT. Cette bande est assignée à la première bande observée expérimentalement. La deuxième bande, quant à elle, est formée par la contribution de l'état excité singulet S₁₂ calculé à 34331 cm⁻¹ (f = 0.2237) de caractères LLCT et MLCT. Les quatre états excités singulets S₂₆, S₂₉, S₃₂ et S₃₃ calculés entre 40335 cm⁻¹ et 41929 cm⁻¹ contribuent à la formation d'une bande moyennement intense du spectre centrée autour de 41425 cm⁻¹, qui présente un transfert de charge LMCT mais avec des contributions LLCT, MC et MLCT. Cette bande est assignée à la troisième bande intense du spectre expérimental. L'état S₃₈ de force d'oscillateur f = 0.5688, possède un caractère mixte LLCT/LMCT/MLCT/MC, contribue à la formation de la quatrième bande vers 44191 cm⁻¹. Cette bande est assignée à la bande observée expérimentalement à 41015 cm⁻¹.

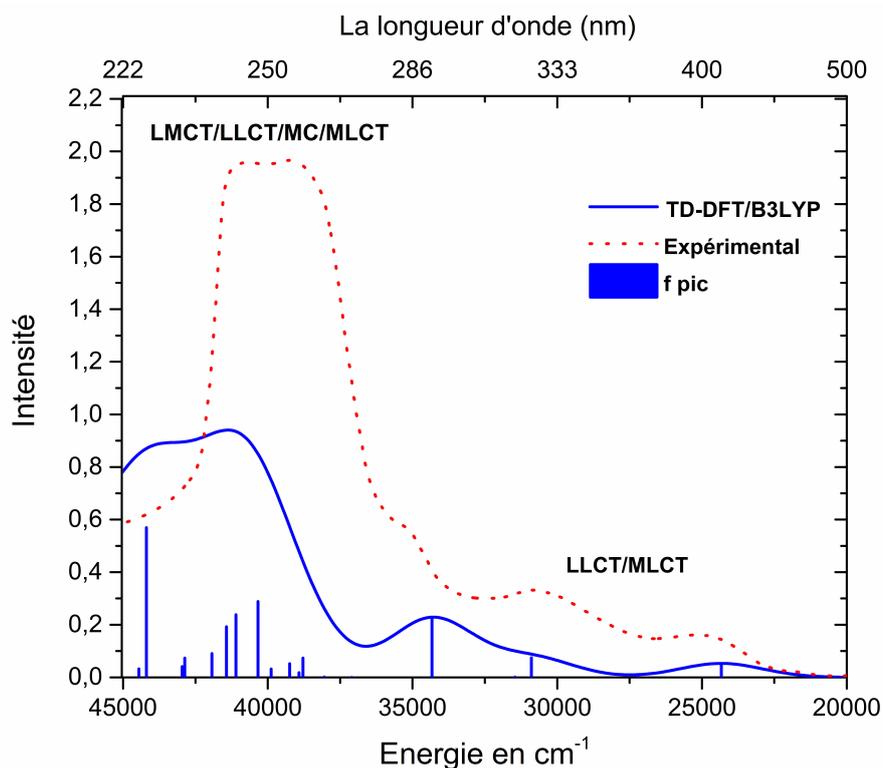


FIGURE 3.17 – Le spectre d’absorption UV-vis du complexe 2 à l’état gaz calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres bleues) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].

3.5.2.3 Étude TD-DFT du Complexe 2 dans le méthanol

TABLE 3.11 – Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 2 dans le méthanol et les forces d’oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

États	Energie (eV)	λ (nm)	f	Symétrie	Transitions	Caractères
S ₃	24717	404	0.0694	Singlet-AU	HOMO->LUMO (97%)	LLCT/MLCT
S ₅	27326	365	0.0013	Singlet- AU	H-1->L+1 (89%)	LLCT/LMCT
S ₉	31317	319	0.0896	Singlet- AU	H-1->L+2 (87%)	LLCT/LMCT
S ₁₀	31485	317	0.0023	Singlet- AU	H-2->LUMO (90%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	34343	291	0.3332	Singlet- AU	H-3->LUMO (86%)	LLCT/MLCT
S ₁₅	36845	271	0.0009	Singlet- AU	H-4->L+1 (90%)	LLCT/LMCT

S ₁₇	38219	261	0.0032	Singlet- AU	H-9->LUMO (19%) H-6->LUMO (69%)	LLCT/MLCT
S ₁₉	38570	259	0.2424	Singlet- AU	H-5->L+1 (63%) HOMO->L+3 (12%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₂₀	39035	256	0.0067	Singlet- AU	H-7->LUMO (35%) H-4->L+2 (16%) HOMO->L+3 (32%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₂₃	39473	253	0.1466	Singlet- AU	H-7->LUMO (41%) H-5->L+2 (27%) HOMO->L+3 (18%)	MLCT/LLCT
S ₂₄	39900	250	0.1588	Singlet- AU	H-7->LUMO (15%) H-5->L+1 (20%) H-5->L+2 (35%)	MLCT/LLCT
S ₂₅	40366	247	0.1212	Singlet- AU	H-4->L+2 (41%) HOMO->L+3 (16%) HOMO->L+6 (29%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₂₉	41086	243	0.6578	Singlet- AU	H-8->L+1 (16%) H-4->L+2 (19%) HOMO->L+6 (47%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₃₁	41387	241	0.0754	Singlet- AU	H-9->LUMO (44%) H-8->L+1 (31%)	LLCT/MLCT/MLCT
S ₃₃	41708	239	0.0039	Singlet- AU	H-9->LUMO (24%) H-8->L+1 (20%) HOMO->L+6 (12%) HOMO->L+7 (12%)	LMCT/LLCT/MC/MLCT
S ₃₄	42819	233	0.0931	Singlet- AU	H-10->LUMO (26%) H-8->L+2 (40%) H-5->L+2 (12%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₃₅	42987	232	0.0612	Singlet- AU	H-10->LUMO (58%) H-8->L+2 (22%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₃₇	43810	228	0.4704	Singlet- AU	HOMO->L+7 (66%)	LMCT/LLCT/MC/MLCT
S ₄₀	45175	221	0.0163	Singlet- AU	H-1->L+4 (19%) H-1->L+5 (77%)	LLCT

S ₄₁	45676	218	0.0113	Singlet- AU	H-1->L+4 (45%) H-1->L+5 (17%) HOMO->L+8 (19%)	LLCT/MLCT/MLCT/MC
S ₄₃	47028	212	0.0526	Singlet- AU	HOMO->L+8 (12%) HOMO->L+9 (79%)	LLCT/MLCT/MLCT/MC
S ₄₄	47176	211	0.0032	Singlet- AU	H-2->L+3 (88%)	MLCT/LLCT
S ₄₅	47378	210	0.2944	Singlet- AU	H-3->L+3 (11%) H-1->L+4 (13%) HOMO->L+8 (47%) HOMO->L+9 (15%)	LLCT/MLCT/MLCT/MC
S ₄₉	48544	209	0.0205	Singlet- AU	H-11->L+1 (30%) H-11->L+2 (27%) HOMO->L+11 (19%)	
S ₅₁	48738	205	0.0081	Singlet- AU	H-11->L+2 (10%) H-2->L+6 (12%) HOMO->L+11 (65%)	
S ₅₃	48905	205	0.0053	Singlet- AU	H-2->L+6 (75%)	MLCT/LLCT
S ₅₄	48986	204	0.0502	Singlet- AU	H-3->L+3 (57%) HOMO->L+8 (11%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₅₆	49661	201	0.1001	Singlet- AU	H-11->L+2 (21%) H-3->L+6 (48%)	LLCT/LMCT/MLCT

L'état excité singulet S₃ calculé à 24717 cm⁻¹, f = 0.0694 contribue à la formation de la première bande d'absorption. Il correspond à une transition d'intensité plus faible de types LLCT et MLCT. La deuxième bande est formée par la contribution de l'état excité singulet S₁₂ calculé à 34343 cm⁻¹ de caractère LLCT/MLCT. Les états excités calculés entre 38570 cm⁻¹ et 43810 cm⁻¹ contribuent à la formation de la troisième bande d'absorption à 41112 cm⁻¹. Ces états excités possèdent un caractère de type LLCT/LMCT/MLCT. Cette bande est assignée aux deux bandes d'absorption, les plus proches entre elles du spectre expérimental observées à 38935 cm⁻¹ et 41015 cm⁻¹.

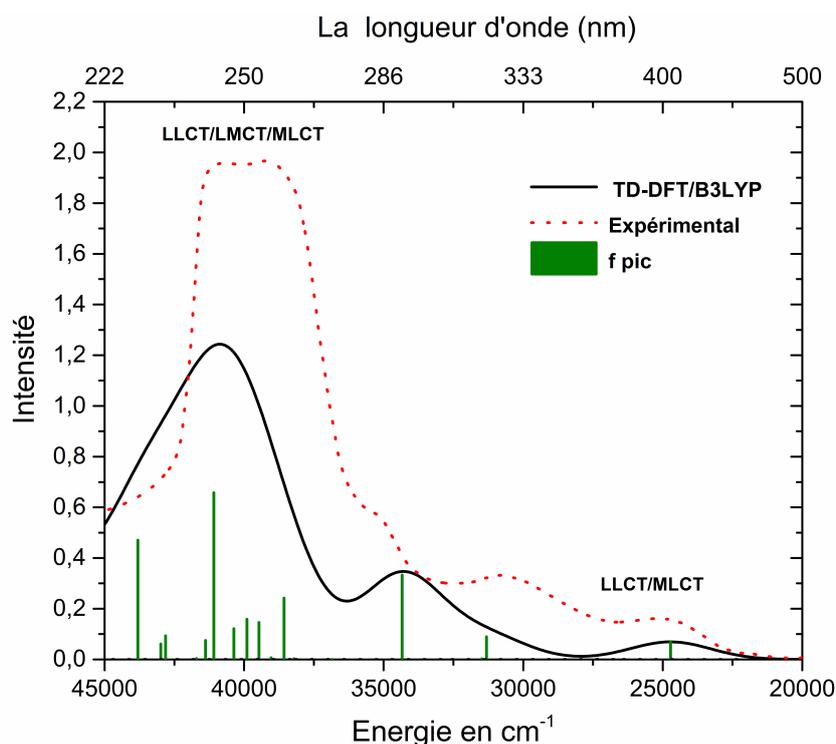


FIGURE 3.18 – Le spectre d’absorption UV-vis du Complexe 2 dans le méthanol calculé au niveau TD-B3LYP (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres vertes) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].

TABLE 3.12 – Les énergies (cm^{-1} et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe 2 dans le méthanol et les forces d’oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/mPW91PW.

États	Energie (eV)	λ (nm)	f	Symétrie	Transitions	Caractères
S ₃	26130	382	0.0912	Singlet-AU	HOMO->LUMO (96%)	LLCT/MLCT
S ₆	30204	331	0.003	Singlet- AU	H-1->L+1 (42%) H-1->L+2 (56%)	LLCT/LMCT
S ₉	33186	301	0.0916	Singlet- AU	H-1->L+1 (53%) H-1->L+2 (41%)	LLCT/LMCT
S ₁₀	33527	298	0.0032	Singlet- AU	H-3->LUMO (75%) H-2->LUMO (23%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	36101	276	0.4212	Singlet- AU	H-3->LUMO (22%) H-2->LUMO (70%) H-6->LUMO (53%)	MLCT/LLCT

S ₁₆	40037	249	0.0125	Singlet- AU	H-9->LUMO (22%)	LLCT/MLCT
S ₁₇	40140	249	0.0163	Singlet- AU	H-4->L+1 (43%) H-4->L+2 (34%)	LLCT/LMCT
S ₁₉	40627	246	0.1291	Singlet- AU	H-6->LUMO (16%) H-5->L+1 (53%) HOMO->L+3 (10%)	LLCT/MLCT/LMCT
S ₂₀	41120	243	0.0592	Singlet- AU	H-7->LUMO (15%) H-5->L+1 (12%) H-4->L+2 (24%) HOMO->L+3 (33%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₂₂	41822	239	0.3462	Singlet- AU	H-7->LUMO (58%) H-5->L+2 (15%) HOMO->L+3 (15%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₂₃	42460	235	0.6349	Singlet- AU	H-7->LUMO (17%) H-5->L+2 (27%) H-4->L+1 (22%) H-4->L+2 (14%)	MLCT/LLCT/LMCT
S ₂₆	42789	233	0.0193	Singlet- AU	H-5->L+2 (18%) H-4->L+1 (12%) H-4->L+2 (14%) HOMO->L+3 (21%) HOMO->L+6 (16%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₂₈	43568	229	0.1185	Singlet- AU	H-9->LUMO (20%) HOMO->L+6 (61%)	LLCT/MLCT
S ₃₁	43780	228	0.2285	Singlet- AU	H-9->LUMO (35%) H-8->L+1 (22%) HOMO->L+6 (17%)	LLCT/LMCT/MLCT
S ₃₃	44216	226	0.0185	Singlet- AU	H-8->L+1 (21%) H-8->L+2 (16%) H-5->L+1 (16%) HOMO->L+7 (28%)	LLCT/LMCT/MC

S ₃₄	45043	222	0.1268	Singlet- AU	H-10->LUMO (21%) H-8->L+1 (22%) H-5->L+2 (15%) HOMO->L+7 (20%)	MLCT/LLCT/LMCT/MC
S ₃₆	45562	219	0.0372	Singlet- AU	H-10->LUMO (61%) H-8->L+2 (11%)	MLCT/LLCT
S ₃₇	46091	216	0.3584	Singlet- AU	H-8->L+2 (39%) H-1->L+4 (10%) HOMO->L+7 (32%)	LLCT/LMCT/MC
S ₄₀	47849	208	0.0107	Singlet- AU	H-1->L+4 (58%) H-1->L+5 (10%) HOMO->L+8 (13%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₄₁	48100	207	0.0621	Singlet- AU	H-1->L+5 (75%) HOMO->L+8 (12%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₄₃	49008	204	0.0047	Singlet- AU	HOMO->L+9 (93%)	LMCT/MC
S ₄₅	49271	202	0.3443	Singlet- AU	H-1->L+4 (18%) H-1->L+5 (10%) HOMO->L+8 (46%)	LLCT/MLCT/LMCT/MC
S ₄₇	49940	200	0.0078	Singlet- AU	H-3->L+3 (63%) H-2->L+3 (22%)	MLCT/LLCT

L'état excité singulet S₃ calculé à 26130 cm⁻¹ de force d'oscillateur $f = 0.0912$, contribue à la formation de la première bande d'absorption. Il correspond à une transition de faible intensité de types LLCT et MLCT. Cette bande est assignée à la bande observée expérimentalement à 24719 cm⁻¹. La deuxième bande, quant à elle, est formée par la contribution de l'état excité singulet S₁₂ calculé à 36101 cm⁻¹ ($f = 0.04212$) de caractères MLCT et LLCT. Les états excités comprises entre 40627 cm⁻¹ et 45043 cm⁻¹ contribuent à la formation d'une bande intense du spectre centrée autour de 42561 cm⁻¹, qui présente une redistribution de charge entre les deux ligands mais avec des contributions MLCT, LLCT et LMCT. Cette bande est assignée aux deux bandes de plus hautes énergies du spectre expérimental.

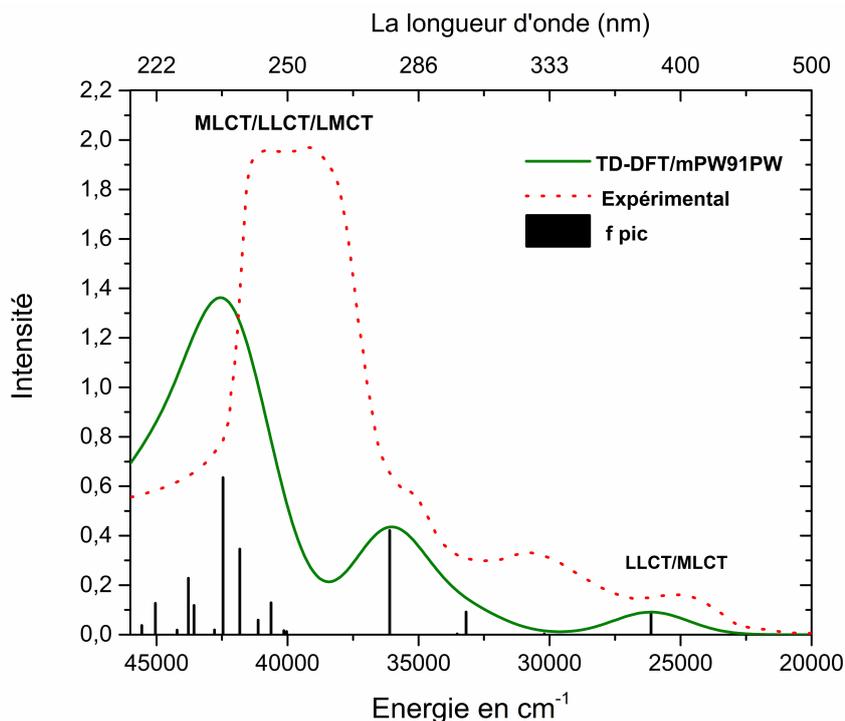


FIGURE 3.19 – Le spectre d’absorption UV-vis du Complexe 2 dans le méthanol calculé au niveau TD-mPW91PW (ligne continue), les transitions électroniques verticales (barres noires) et le spectre UV-Vis expérimental (ligne pointillée) [17].

3.5.2.4 Étude comparative

Effet de solvant :

Nous présentons ici une étude comparative des spectres pour comprendre l’effet de solvant sur le spectre d’absorption du complexe 2. La figure (3.20) représente les spectres calculés avec et sans solvant au niveau TD-B3LYP. Nous prendrons le spectre expérimental comme spectre de référence.

Nous remarquons sur la figure (3.20) que les deux spectres calculés avec et sans solvant au niveau DFT/B3LYP et le spectre expérimental débutent à 22251 cm^{-1} . Nous observons un effet hypochrome sur les deux spectres d’absorption par rapport au spectre expérimental. On constate que le complexe à l’état gaz et en présence du solvant reproduisent partiellement l’allure du spectre expérimental. Le spectre d’absorption obtenu en présence de solvant présente un effet hyperchrome par rapport à celui obtenu à l’état gaz. Les bandes de basses énergie des deux spectres théoriques sont assez similaires. La B3LYP avec et sans solvant engendre un déplacement hypochrome de 4835 cm^{-1} de la bande centrée autour de 38935 cm^{-1} . L’effet le plus remarquable concerne la région [$40284\text{ cm}^{-1} - 44147\text{ cm}^{-1}$], du spectre en absence du solvant, celle-ci possède deux

bandes proches entre elles, tandis qu'en présence du méthanol nous avons obtenu une seule bande d'absorption.

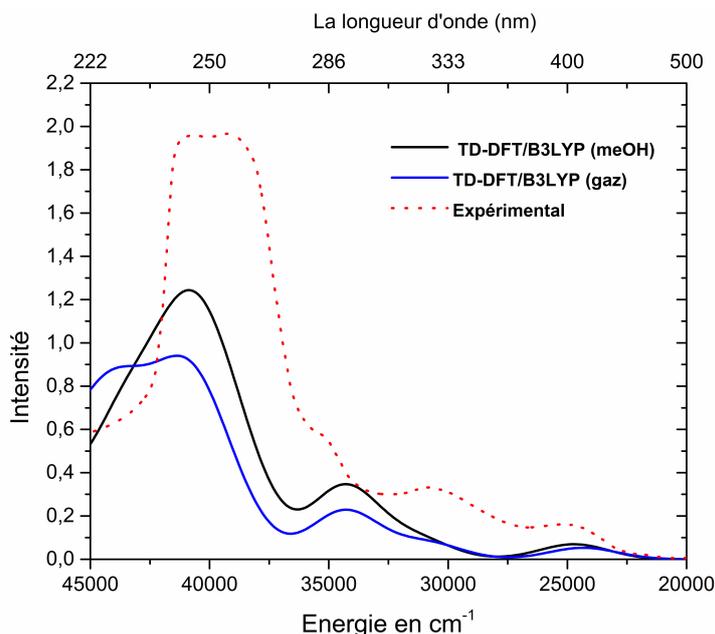


FIGURE 3.20 – Comparaison entre le spectre expérimental et les spectres d'absorption électroniques du complexe 2 avec et sans solvant obtenus au niveau TD-DFT/B3LYP.

Effet de la fonctionnelle :

Nous présentons ici, une étude comparative entre les deux fonctionnelles. La figure (3.21) montre les spectres calculés avec la fonctionnelle hybride B3LYP, et la fonctionnelle GGA mPW91PW. Nous prendrons comme référence le spectre expérimental.

Nous remarquons que le spectre obtenu avec la B3LYP et le spectre expérimental débutent à 22251 cm^{-1} . Tandis que le spectre calculé avec la mPW91PW débute à 23497 cm^{-1} . Donc on peut dire que la fonctionnelle B3LYP reproduit mieux le spectre expérimental. Ainsi que ces deux fonctionnelles B3LYP et mPW91PW montrent des résultats similaires quant à la forme des spectres. En particulier, la fonctionnelle mPW91PW présente un déplacement hypsochrome très important et on peut remarquer un effet hyperchrome important sur la deuxième bande et celle de plus haute énergie.

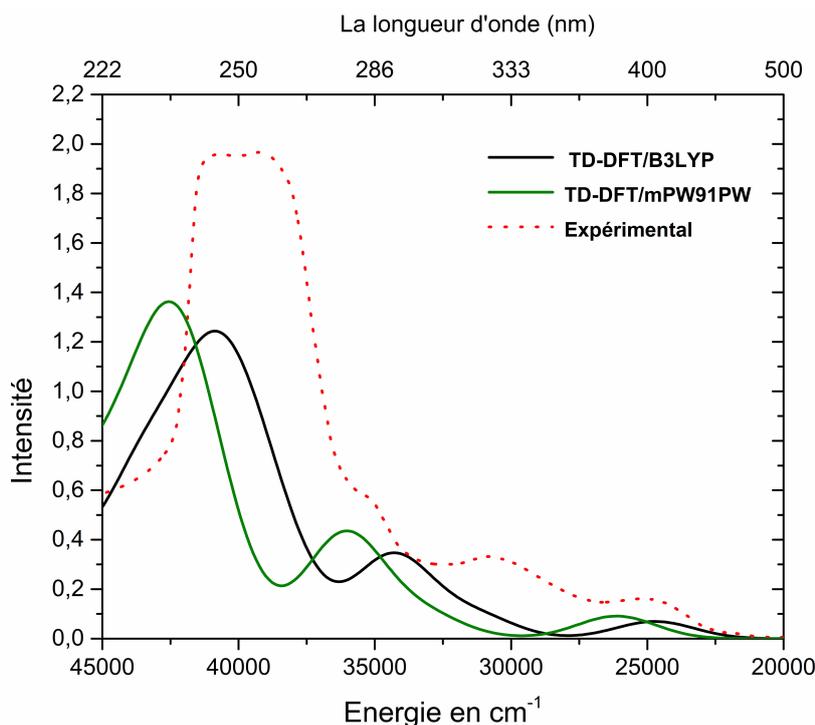


FIGURE 3.21 – Comparaison entre le spectre expérimental et les spectre d’absorption électroniques du complexe 2 solvaté dans le méthanol obtenus au niveau TD-DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.

3.5.3 Spectre d’absorption IR du complexe Di-[2-allyliminométhyl-4-méthyl] phenolato Nickel(II)

Nous présentons les spectres de vibration des molécules modèles étudiées précédemment. Notre but ici n’est pas de mener une analyse détaillée ou de faire une élucidation des spectres. Au lieu de cela, notre analyse des fréquences de vibration est limitée à la comparaison qualitative entre les spectres des différentes fonctionnelles. Les spectres vibrationnels ont été obtenus en employant une convolution Gaussienne des fréquences et des intensités calculées. La largeur à mi hauteur de la gaussienne est fixée à une valeur de 0.025 eV.

Les formes des deux spectres obtenus au niveau DFT/B3LYP et DFT/mPW91PW sont assez similaires. Le complexe 1 montre trois pics, l’un correspondant à 1339 cm^{-1} pour la B3LYP (1355 cm^{-1} pour le calcul au niveau mPW91PW), concernant un mode de stretching asymétrique des liaisons C—O du phénolate, le deuxième à un mode stretching asymétrique C=N à 1634 cm^{-1} (1667 cm^{-1}), et un troisième pic lié au mode stretching asymétrique des liaisons C=C des cycles aromatiques à 1655 cm^{-1} (1685 cm^{-1}). De plus, nous observons deux nouveaux signaux, où toutes

les liaisons C—H sont impliquées, l'un associé à un mode de stretching symétrique C—H existant dans le méthyle des phénolates à 3008 cm^{-1} et l'autre à un mode stretching asymétrique des liaisons C—H existantes dans la molécule. Pour le calcul au niveau mPW91PW, nous observons deux pics liés à un mode de stretching symétrique de C—H de méthyle du phénolate.

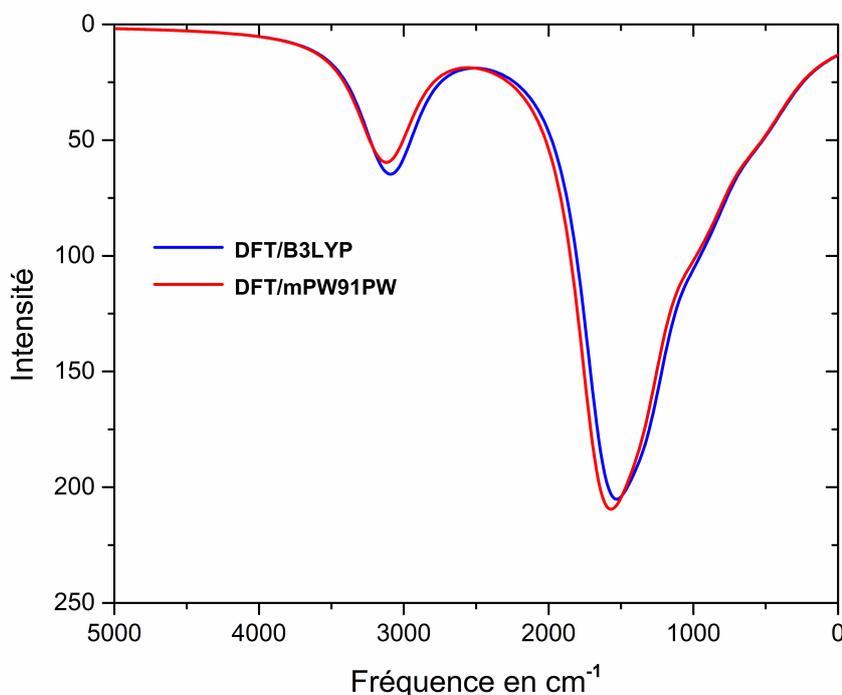


FIGURE 3.22 – Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge du complexe 1 en présence de solvant obtenus au niveau DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.

3.5.4 Spectre d'absorption IR du complexe Di-[2-allyliminomethyl] phenolato Palladium(II)

Le spectre IR du complexe 2 calculé avec la B3LYP comporte deux pics l'un est associé à un mode de stretching asymétrique C—O à 1327 cm^{-1} et un deuxième à un mode de stretching asymétrique impliquant toutes les liaisons C=C des deux cycles aromatiques à 1636 cm^{-1} . Au niveau de calcul DFT/mPW91PW, cette molécule montre deux pics, l'un correspondant à un mode de stretching asymétrique de C=N des imines à 1677 cm^{-1} tandis que l'autre pic est associé à un mode de stretching asymétrique des liaisons C—O à 1348 cm^{-1} . La bande comprise entre 3000 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} correspond aux toutes les liaisons C—H existantes dans le complexe.

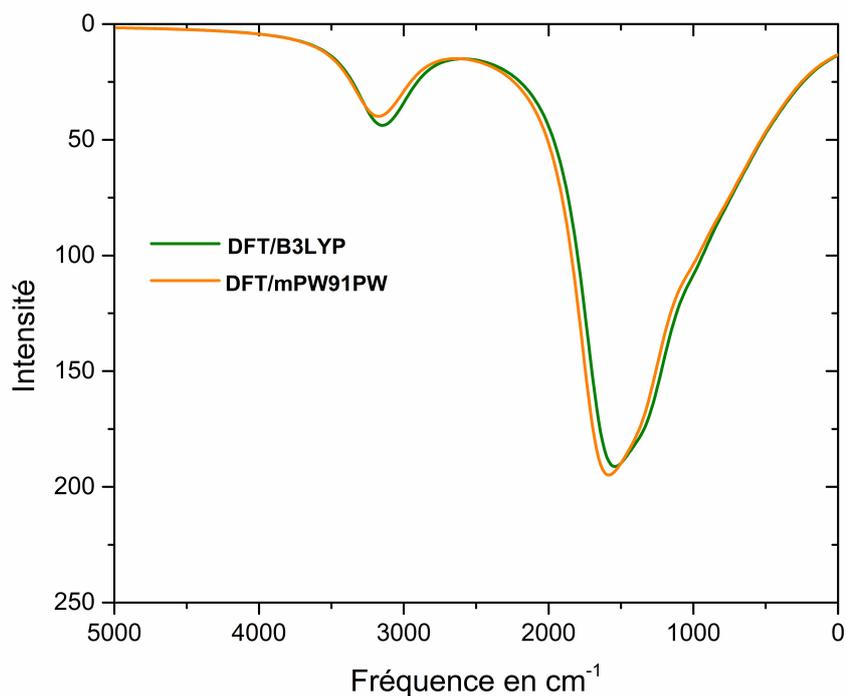


FIGURE 3.23 – Comparaison entre les spectres d'absorption infrarouge du complexe 2 en présence de solvant obtenus au niveau DFT avec la B3LYP et la mPW91PW.

À partir de ces résultats spectroscopiques, il est clair que pour ces types de structures il serait possible d'identifier la présence de liaisons ($C=N$, $C-O$ et $C=C$) dans les structures de complexes 1 et 2 en présence de solvant "méthanol" si elles étaient présentes.

Conclusion Générale

Dans ce mémoire, deux complexes différents ont été étudiés avec les deux méthodes DFT et TDDFT avec le code de calcul gaussian 09.

Nous avons réalisé les calculs de l'optimisation de géométrie des deux complexes à l'état gaz au niveau DFT/B3LYP et en présence du solvant aux niveaux DFT/B3LYP et DFT/mPW91PW. Les résultats au niveau DFT/mPW91PW se sont avérés les plus en accord avec les données expérimentales de rayons X. Nous avons présenté ensuite l'étude orbitalaire qui traite les distributions de la densité électronique sur les orbitales frontières les plus proches en énergie. Au niveau de calcul DFT/B3LYP du complexe 1 à l'état gaz et en présence du solvant avec les deux fonctionnelles B3LYP et mPW91PW les HOMOs sont majoritairement délocalisées sur les orbitales π du fragment NCH-mePhen et localisées sur les orbitales d du métal Ni. Les orbitales LUMOs sont délocalisées, par le calcul DFT/B3LYP(gaz) et DFT/mPW91PW(solvent), sur les orbitales virtuelles π^* du NCH-mePhen, tandis qu'avec la B3LYP(avec solvant) sont délocalisées sur les orbitales π^* du NCH-mePhen et localisées sur les orbitales dNi. De tous les cas de calcul DFT (avec et sans solvant) du complexe 2, les HOMOs sont délocalisées sur les orbitales π du fragment NCH-Phénolate et localisées sur les orbitales d du Palladium. Les LUMOs sont délocalisées sur les orbitales π^* du NCH-Phen. L'étude TD-DFT/B3LYP du complexe 1 solvaté dans le méthanol reproduit mieux le spectre expérimental. Le calcul TD-DFT/B3LYP en présence du solvant méthanol, reproduit mieux les trois premières bandes du spectre expérimental. Tandis qu'avec la mPW91PW le spectre d'absorption théorique obtenu a décalé vers le bleu. Le calcul TD-DFT/B3LYP du complexe 2 à l'état gaz montre des résultats similaires quant à la forme du spectre expérimental (quatre bandes sont conservées). L'étude TD-DFT/B3LYP du complexe 2 dans le méthanol reproduit mieux le spectre expérimental. Tandis qu'avec la mPW91PW le spectre théorique obtenu a décalé vers le bleu. Les spectres de vibration, calculés aux niveaux DFT/B3LYP et DFT/mPW91PW, présentent deux bandes, une plus intense correspond aux liaisons C—O, C=C et C=N et l'autre moins intense où toutes les liaisons C—H sont impliquées.

Bibliographie

- [1] H. Keypour M. Rezaeivala. *Chem. Rev.*, (280) :203–253, 2014. *Cité page 1*
- [2] P. Mondal S.K. Prasad D.S. Rao Dalton Trans. S. Chakraborty, C.R. Bhattacharjee. 44(2) :7747–7788, 2015. *Cité page 1*
- [3] S. Lanza G. Bruno B. Yadollahi H.A. Rudbari, M.R. Farsani. *Comptes Rendus Chimie*, (18) :391–398, 2015. *Cité page 1*
- [4] B. Askari M. Sahihi M.R. Farsani F. Jalilian G. Bruno M. Khorshidifard, H.A. Rudbari. (95) :1–13, 2015. *Cité page 1*
- [5] M. Rezaeivala F.O. Kup H.A. Rudbari H. Keypour, A. Shoostari. 2015. *Cité page 1*
- [6] P. Wang L.-G. Wei X.-M. Wang H.-J. Zhang S. Gao Y.-L. Yang Y.-L. Wang Y.-W. Dong, R.-Q. Fan. *Dalton Trans.*, 44(6) :5306–5322, 2015. *Cité page 1*
- [7] Q. Wei X.-J. Hong Z.-P. Zheng Y.-H. Long Y.-P. Cai X.-D. Yao Y.-J. Ou, Y.-J. Ding. *RSC Advances*, (5) :27743–27751, 2015. *Cité page 1*
- [8] A.K. Sutar K. Gupta. *Chem. Rev*, (252) :1420–1450, 2008. *Cité page 1*
- [9] C.-C. Lin K. Gupta, A.K. Sutar. *Chem. Rev*, (253) :1926–1946, 2009. *Cité page 1*
- [10] M. López-Torres D. Vázquez-García L. Naya-J.M. Ortigueira J.M. Vila J.J. Fernández R. Mosteiro, A. Fernández. *Chem. Rev*, (720) :30–37, 2012. *Cité page 1*
- [11] A. Ghaffari-H.A. Rudbari G. Bruno Z. Abbasi, M. Behzad. *Inorg. Chim. Acta*, (414) :78–84, 2014. *Cité page 1*
- [12] H.A. Rudbari-A.D. Khalaji P. Pourteimouri G. Grivani, G. Bruno. *Inorg. Chim. Commun*, (18) :15–20, 2012. *Cité page 1*

-
- [13] A. Spinello-C. Gentile A. Martorana C. Ducani-B. Högberg A.M. Almerico A. Lauria-G. Barone A. Terenzi, R. Bonsignore. *RSC Advances*, (4) :33245–33256, 2014. *Cité page 1*
- [14] F. Arjmand-C. Pettinari F. Marchetti N. Masciocchi-G. Lupidi R. Pettinari S. Tabassum, S. Amir. *European journal of medicinal chemistry*, (60) :216–232, 2013. *Cité page 1*
- [15] G. Mulley-L. Duque N. Waterfield A.G. Shard-S. Spencer A.T.A. Jenkins A.L. Johnson N. Poulter, M. Donaldson. *New J. Chem.*, (35) :1477–1484, 2011. *Cité page 1*
- [16] J.P. Naskar-P. Mitra S. Chowdhury S. Majumder, A. Bhattacharya. *Chim. Acta*, (399) :166–171, 2013. *Cité page 1*
- [17] H. Amiri Rudbari. Banafshe Askari. Mahsa Khorshidifard. Neda Habibi.-Giuseppe Bruno Mohamad Reza Iravani. Synthesis, characterization, x-ray crystal structures and antibacterial activities of schiff base ligands derived from allylamine and their vanadium(iv), cobalt(iii), nickel(ii), copper(ii), zinc(ii) and palladium(ii) complexes,. *Journal of Molecular Structure*, (1125) :113–120, 2016. *11 citations pages VII, VIII, 1, 44, 63, 66, 69, 72, 79, 82, et 85*
- [18] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc*, 24, 89, 1928. *Cité page 7*
- [19] C. Møller and M. S. Plesset. *Physical Review*, 46 , 618, 1934. *Cité page 15*
- [20] A.M Sapse. volume 233. Oxford University Press, Oxford, 1998. *Cité page 20*
- [21] P. J. Hay ; W. R. Wadt ; J. Chem. *Physical Review*, 82, 270, 1985. *Cité page 20*
- [22] W. J. Stevens ; H. Bash ; M. Krauss ; P. C. Jasien ; J. Chem. 70, 612, 1992. *Cité page 20*
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical Review*, 136, B864, 1964. *Cité page 23*
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. *Physical Review*, 140, A1133, 1965. *Cité page 24*
- [25] L. Hedin and S. Lundqvist. *Solid State Physics*, volume vol. 23. Academic Press, New York, 1969. *Cité page 26*
- [26] H. Wilk L. Vosko and Can. J. M. Nusair. *Phys*, 58, 1200, 1980. *Cité page 26*
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys*, B 23, 5048, 1981. *Cité page 26*
- [28] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules : Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006. *Cité page 26*
-

- [29] A. D. Becke. *Physical Review*, A 38, 3098, 1988. *Cité page 27*
- [30] W. Yang C. Lee and R. G. Parr. *Physical Review*, B 37, 785, 1988. *Cité page 27*
- [31] J. P. Perdew and Y. Wang. *Physical Review*, B 45, 13244, 1992. *Cité page 27*
- [32] K. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. *Physical Review*, Lett. 77, 3865, 1996. *Cité page 27*
- [33] A. D. Becke. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648, 1993. *Cité page 28*
- [34] U. J. Gossmann M. Petersilka and E. K. U. Gross. *Physical Review*, Lett. 76,1212, 1996. *Cité page 28*
- [35] F. Guédira. *Radiochimie analytique et méthodes séparatives / élément 3 : Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition.* *Cité page 35*
- [36] Yves JEAN. *Optical microemission stimulated by a ruby laserles orbitales moléculaire dans les complexes.* 12, 26, 2003. *Cité page 36*
- [37] Tonathan Freys. *Transfert de charge et d'énergie dans différents systèmes moléculaires*, 2010. *Cité page 39*

Résumé

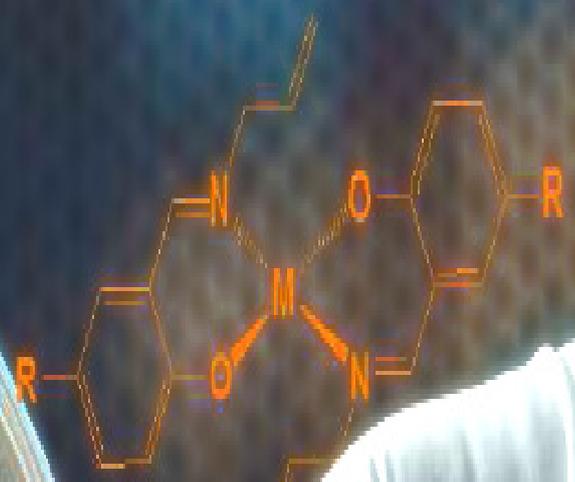
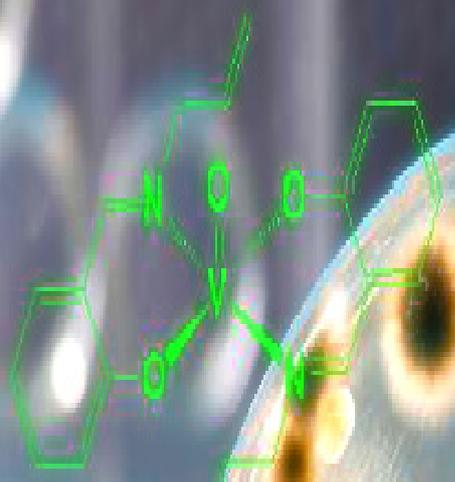
Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante et indépendante du temps, on propose dans un premier temps d'étudier les structures géométriques et les orbitales frontières de deux complexes avec des centres métalliques différents. Dans un second temps on s'intéressera aux spectres d'absorption dans l'UV-visible et dans l'infrarouge de ces complexes. On utilisera les deux méthodes DFT et TD-DFT avec des fonctionnelles différentes. Tous les calculs seront effectués avec le programme GAUSSIAN 09. Les résultats obtenus seront comparés avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Allylamine, ligand, Nickel (II), Palladium(II), UV-visible, Infrarouge, absorption.

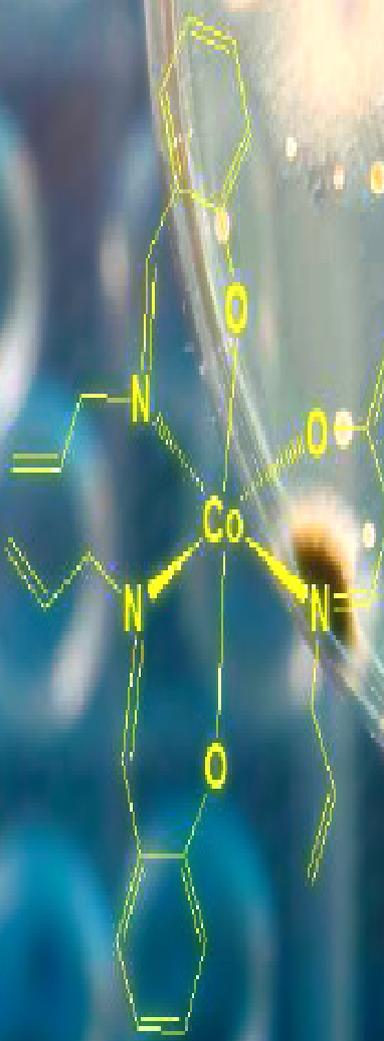
Abstract

The work presented in this thesis concerns the use of the functional theory of dependent and time-independent density. We first propose to study the geometric structures and boundary orbitals of several metal complexes of Transition with different metal centers. Dans un second temps we will be interested to absorption spectra in the UV-Visible and in the infrared of these complexes will be studied. The two DFT and TD-DFT methods will be used with different functionalities. All calculations will be carried out with the gaussian program 09. The results obtained will be compared with the experimental results.

Key words : Allylamine, ligand, Nickel (II), Palladium (II), UV-visible, Infrared, absorption.



R: H, M: Cu, Ni, Zn and Pd
R: CH₃, M: Ni and Zn



R: H and CH₃

