



République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche
scientifique
Université Dr Moulay Tahar de Saida
Faculté des sciences



Département de physique
Mémoire de Master système (LMD)
Spécialité physique
Option : spectroscopie moléculaire

THEME

***Etude théorique des caractères des états
excités les plus bas d'un complexe
d'Iridium à base de cyclophane***

présenté par :

Melle : MECHRI AICHA

Soutenu le 25/05/2017, devant le jury composé de :

<i>President</i>	<i>Boutaleb Miloud</i>	<i>MCB</i>	<i>University de Saida</i>
<i>Encadreur</i>	<i>Brahim Houari</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
<i>Examineur</i>	<i>Yahia Cherif Fatima</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Saida</i>
<i>Examineur</i>	<i>Guendouzi Abdelkrim</i>	<i>MCB</i>	<i>Université de Saida</i>

2016/2017

REMERCEMENTS

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

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur H. BRAHIM pour la qualité de son encadrement, ses compétences et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

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

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

✿ Je dédie cette thèse à ... ✍

A mes très chère mes parent

*Ma mère **Fatma** et mon père **Miloude***

Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi les symboles de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vos mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner. Depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

*Son oublie mes sœurs « **Sarah et Kharfeia** », mes frères « **Mohamed, Hamza, Chikhi** et sa femme **Karima** » et a petite chère a mon cœur **Soulaf** et sa Mammon **Malika**.*

*Je te dédie a mes chères amies qui mon encourage tous le temps de prépare cette thèse « **Rachida, Messaouda, Ikram, Khawla, Fatima, Chahra, Lilia** et tous mes collègues.*



Table des matières

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Introduction générale	iii
Chapitre Méthodologie	
I-1:Méthodes ab initio.....	3
I-1-1 :L'équation de Schrödinger.....	3
I-1-2:Les Approximations Fondamental	4
I-1-2-a : L'approximation de Born-Oppenheimer	5
I-1-2-b-1: approximation spin-orbit.....	6
I-1-2-b-2 : Déterminant de Slater	7
I-1-2-c: la méthode de Hartree-Fock.....	8
I-1-2-d : L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock.....	10
I-2-Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	14
I-2 -1 : les bases de le théorie.....	14
I.2.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
I-2 -3 : La méthodologie de Kohn-Sham.....	19
I.2 .4 : L'approximation locale " LDA ".....	22
I-2 .5 : L'approximation des gradients généralisés GGA	22
I.2 .6 : Les Fonctionnelles hybrides.....	23
I-3:Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	25
CHAPITRE II Généralités sur la spectroscopie	
II .1 .Types de Spectroscopie.....	27
II.2. Domaine spectral.....	30
II .3. Spectre électromagnétique	30
II.4. PRESENTATION D'UN SPECTRE.....	31
II .5 . Spectroscopie UV – Vis	33
II.6 : Le rayonnement infrarouge	34
II.7 : Types des transitions électroniques	34
II.8.1.Règle de sélection.....	34
II.8.2.Ecart à la règle de sélection.....	35
II.9 : Les transitions électroniques dans les complexes.....	35

II.9 .1 : Les états excités des composés de coordination.....	35
II.9. 2 : Le mécanisme de transfert de l'état excité.....	35
II.9. 3 : Les états excités centrés.....	36
<i>II.9.4</i> : Les états excités de transfert de charge.....	36
<i>II.9.4.1</i> : <i>Charge est transférée entre le métal et le ligand</i>	37
II.10 .Intensité des bandes d'absorption	38
II.10:a : Force d'oscillateur	38
II.10.b .Bande d'absorption.....	38
II.10 .c. Allure du spectre.....	39

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Etude géométrique	40
III. 2 : Etude orbitale	41
III.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT	45
a-1) Specter TD-DFT/B3LYP	46
b-) Specter TD-DFT/ CAM-B3LYP.....	49
III.1.3.b : Résultats obtenus avec PBE0 et LC-PBE	54
b-1) Specter TD-DFT PBE0	53
b-2) Specter TD-DFT/LC- PBE0	57
III.4. Etude comparative entre les fonctionnelles.....	62
Conclusion.....	63

Liste des tableaux

- tableau3.1:** Les paramètres géométriques calculés et expérimentaux du complexe [(pCpz)₂Ir] (les longueurs en Å et les angles en degré °).
- tableau3.2:** les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle CAM-B3LYP du complexe [(pCpz)₂Ir]
- tableau3.3 :** les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle B3LYP du complexe [(pCpz)₂Ir]
- tableau3.4 :** les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle PBE0 du complexe [(pCpz)₂Ir]
- tableau3.5 :** les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle LC-PBE0 du complexe [(pCpz)₂Ir]
- tableau3.6:** les énergies des transitions verticales (Cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [(pCpz)₂Ir] et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/B3LYP
- tableau3.7 :** les énergies des transitions verticales (Cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [(pCpz)₂Ir] et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP
- tableau3.8 :** les énergies des transitions verticales (Cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [(pCpz)₂Ir] et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0.

Liste des figures

- figures2.1 :** spectre électromagnétique
- Figure 2.3 :** Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.
- Figure 2.4 :** Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand
- Figure 3.1 :** structure géométrique des complexes [(pCpz)₂Ir]
- Figure 3.2 :** Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe [(pCpz)₂Ir]
- Fig.3.3 :** Spectre d'absorption électronique expérimental du complexe [(pCpz)₂Ir]
- Fig.3.4 :** Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] (en bleu) et les transitions verticales (en rouge) obtenus au niveau TD-DFT/B3LYPE.
- Fig.3.5 :** Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] (en bleu) et les transitions verticales (en rouge) obtenus au niveau TD-DFT/CAM-B3LYPE.
- Fig.3.6 :** Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] obtenu au niveau TD-DFT/PBE0.
- Fig.3.7 :** Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] obtenu au niveau TD-DFT/LC-PBE0.
- Fig.3.8 :** spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] obtenu au niveau TD-DFT avec les fonctionnelles B3LYP (bleu) , PBE0 (marans) ,CAM-B3LYP(violet) et LC-PBE0(rose)

Introduction

La photochimie est une branche de la chimie concernée par les effets chimiques de la lumière (au sens large, de l'infrarouge aux ultraviolets). Elle peut intervenir comme étape d'une réaction chimique, auquel cas elle est absorbée, est employé de façon relativement vague. Alors qu'une part importante de cette discipline est effectivement consacrée à l'étude des changements chimiques découlant de l'absorption de lumière par la matière, un certain nombre de processus physiques qui n'impliquent pas de changement chimique global appartiennent de fait au domaine du photochimiste. Les complexes de métaux de transition possèdent un nombre très varié de propriétés photochimiques à cause de la diversité des combinaisons possibles entre un ou plusieurs centres métalliques et une infinité de ligands. Récemment [22] B.K T Batagoda et ces collaborateurs ont étudié expérimentalement les propriétés photophysiques d'une série de complexes d'iridium et de platine cyclométalants contenant le cyclophane comme substituant. Les deux complexes possèdent la formule générale $(C^N)Pt(O^O)$ ou $(C^N)_2Ir(O^O)$ où C^N représente le ligand cyclophane et (O^O) représente le ligand auxiliaire (Figure 1). On s'intéresse dans ce travail au complexe d'iridium avec le ligand cyclométalant- 1-([2.2]-paracyclophane-4-yl)pyrazolyl (**pCpz**) et le ligand auxiliaire acétylacetonato (**acac**). Les expérimentateurs ont étudié le spectre d'absorption de ce complexe dans l'UV-visible. L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, orbitales et le spectre d'absorption électronique de ce complexe afin d'interpréter mieux les résultats expérimentaux

Plan du manuscrit

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



Chapitre I

Méthodologie

I-1: Méthodes ab initio

I-1-1 : L'équation de Schrödinger

La fonction d'onde Ψ d'un système constitué d'un ensemble de particules contient toute l'information que l'on peut obtenir sur ce système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et $2n$ électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

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

Pour une description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin, on écrit l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$\hat{H}\{\vec{r}_i\} \Psi\{\vec{R}_i\} = E \Psi\{\vec{R}_i\} \quad (1.2)$$

$$\text{Avec}\{\vec{r}_i\} = \{x_i, y_i, z_i\}$$

$$\{\vec{R}_i\} = \{x_i, y_i, z_i, \sigma_i\}$$

C'est une équation aux valeurs propres, dont \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, Ψ représente une fonction d'onde polyélectronique dépendant des variables d'espace et de la variable de spin, et E est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien \hat{H} associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par les termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (1.3)$$

Avec

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \Delta_K^2 : \text{energie cinetique des } N \text{ noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i^2 : \text{energie cinetique des } n \text{ électrons de masse } m_e.$$

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad : \text{energie potentielle attractive noyau – électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad : \text{Énergie potentielle répulsive électron – électron.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{i=1}^n \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} : \text{Énergie potentielle répulsive noyau – noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \Delta_K^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i^2 - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} \quad (1.4)$$

\hbar : Est la constante de Planck

e : Est la charge de l'électron

r_{ij} : Est la distance entre l'électron et le noyau

R_{Ki} : Est la distance entre les noyaux de l'atome K et de l'atome L dont les charges nucléaires sont respectivement Z_K et Z_L . Δ_K^2 est la laplacien du k^{ime} électron

Pour un système possédant N noyaux et n électrons, mais il y a un problème à (N+n) particules en interaction électromagnétique. La résolution exacte de l'équation (1.2) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes polyélectroniques, la complexité du problème serait trop importante, elle devient du terme d'interaction interélectronique ($1/r_{ij}$) qui impose la non séparabilité des variables, c'est dire que le problème n'a pas de solution mathématique.

Dans ce cas on l'aide aux les méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Il existe deux ensembles d'approches approximatives utilisées en chimie : les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab initio.

I-1-2: Les Approximations Fondamentales

I-1-2-a : L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [1]

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

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \phi(\mathbf{R}) \quad (1.5)$$

Où

$\phi(\mathbf{R})$: est la fonction d'onde nucléaire

$\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$: est la fonction d'onde électronique

et \mathbf{R} étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2M_K} \sum_{K=1}^N \Delta_{\mathbf{R}_K}^2 + \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \Delta_{\mathbf{K}}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

Où

$V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $\mathbf{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ de la forme :

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \Delta_{\mathbf{R}_K}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (5) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.6)$$

la fonction d'onde $\Psi_e(\mathbf{r})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(\mathbf{R})$, pour des positions \mathbf{R} des noyaux. En l'aide a la « Déterminant de Slater » pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de \mathbf{R} :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

Cette dernière équation représente l'énergie de **Born-Oppenheimer** du système en fonction des positions \mathbf{R} des noyaux immobiles.

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

Born et Oppenheimer ont aussi montré que Les mouvements des noyaux (vibration/rotation) sont bien plus lents que ceux des électrons et peuvent donc être traités indépendamment. De même les mouvements de rotation sont bien plus que ceux de vibration. On peut également les découpler pour résoudre l'équation de Schrödinger et l'énergie totale de la molécule où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (1.6) :

$$\left[-\frac{1}{2M_K} \sum_{K=1}^N \Delta^2_{R_K} + U(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E_N \phi(\mathbf{R})$$

$U(\mathbf{R})$ présente le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations \mathbf{R} des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée " **Surface de Born-Oppenheimer (BO)** ". Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. La détermination de $U(\mathbf{R})$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés, telles que le moment dipolaire, la polarisabilité,..... etc.

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

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \Delta^2_{R_K} - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{L=1}^N \frac{Z_L}{r_{KL}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{L>K}^{2n} \frac{1}{r_{KL}} \quad (1.7)$$

On remarque cependant que le dernier terme est un opérateur bioélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e .

I-1-2-b-1: approximation spin-orbit:

L'hamiltonien électronique dépend seulement les coordonnées spéciale des électrons a l'ou que d'expression des électrons n'est complet que avec l'ajoute des composent de spin quantité peut avoir deux valeurs : **Spin=+1/2= α (ω)**, **spin=-1/2= β (ω)**ou quelle on associée respectivement les fonctions des spins α (ω), β (ω) qui possède les propriétés suivant :

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

$$\begin{cases} \int d\omega \alpha^*(\omega) = \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \\ \int d\omega \beta^*(\omega) = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{cases}$$

la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ doit tenir compte de cette coordonnée nous à même à définir quelle que conversation de notation on appelle **orbital** une fonction d'onde spatial pour un inique électronique. On parle plus persistions d'orbitale moléculaire atomique celons le système considère est une molécule ou atome.

Une orbitale spatial $\Psi_i(\mathbf{1})$ dit la distance spatial de électron 1 dans petit volume $d\mathbf{r}_1$ autour \mathbf{r}_1 et donne par le carrée de molécule d'orbitale :

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{1})|^2 d\mathbf{r}_1$$

L'ajout du composant de spin nous amène à définir la notation spin orbital $\phi(\mathbf{x})$

$$\phi(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot \beta(\omega) \quad (1.8)$$

$$\phi(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\omega) \quad (1.9)$$

Les spins orbitaux orthonormés

$$\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (1.10)$$

I-1-2-b-2 : Déterminant de Slater :

Les fonctions de type produit d'Hartree résoudre pas en core solution de l'équation de Schrödinger en effet pour que le système d'écrit soit physiquement acceptable les électrons doivent obéit on principe elle doit donne antisymétrique c.-à-d. que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde ou signe négative

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (1.11)$$

de plus il est nécessaire de tenir compte de l'**indiscernabilité** des particules, une fonction recommande à ces deux condition doit être constituée par une combinaison linéaire de produit d'Hartree

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \phi_1(\mathbf{x}_1), \phi_2(\mathbf{x}_2), \dots, \phi_k(\mathbf{x}_N) \quad (1.12)$$

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

Déterminant de Slater

Sous la forme développée se déterminant s'exprime :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^N (-1)^{p_q} \{ \phi_1(\mathbf{x}_1) \phi_2(\mathbf{x}_2) \dots \phi_k(\mathbf{x}_N) \} \quad (1.14)$$

p_q : opérateur de permutation est un nombre de transposition nécessaire pour obtenir la permutation comme pour le Spin-Orbital ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \Psi^2 | \Psi^2 \rangle = 1$$

I-1-2-c: la méthode de Hartree-Fock

Cette méthode est le point de départ des méthodes de chimie quantique en effet la plus part des méthodes de permutation de traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après les calculs Hartree-Fock. Le principe fondamental est la considération de l'indépendance du mouvement des voisins ainsi les lois de cette approximation ne tiennent pas compte de la corrélation électronique dynamique résultant du mouvement des électrons effectués sur l'électron de référence l'énergie de l'état fondamental de l'approximation d'un système à un électron est définie par :

$$\langle E^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle$$

L'utilisation de l'expression de la fonction d'onde mono-déterminante (1.12) et la règle de Slater d'obtenir une expression de l'énergie de la fonction de la valeur de Spin-Orbital

$$E^{HF} = \sum_i^N \hbar_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.15)$$

Avec

$$\hbar_i = \langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{h}(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (1.16)$$

On a aussi l'expression suivante :

$$J_{ij} = \langle ij | ij \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \dots d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.17)$$

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

$$\mathbf{K}_{ij} = \langle ij|ji \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{x}_1)\phi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{x}_1)\phi_i(\mathbf{x}_2) \dots d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.18)$$

$$\langle ij||ij \rangle = \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle \quad (1.19)$$

Les intégrales \mathbf{J}_{ij} et \mathbf{K}_{ij} sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange ; l'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétries la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. \mathbf{J}_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange \mathbf{K}_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie E_e plus basse, donc à une stabilisation.

Pour système a couche fermie c.-à-d. avec tous les orbitale doublement occupée l'énergie HF sou la forme suivant

$$\mathbf{E}^{\text{HF}} = 2 \sum_{ij}^{N/2} \mathbf{h}_i + \sum_{ij}^{N/2} (2\mathbf{j}_{ij} - \mathbf{k}_{ij}) \quad (1.20)$$

E : faisant une minimaux de l'énergie a l'aide de méthode de Lagrange, on a définit l'opérateur de Fock

$$\mathbf{f} = \mathbf{h} + \varepsilon (2\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_j) \quad (1.21)$$

L'opérateur de fock est un opérateur mono-électronique décrivant l'énergie cinétique d'une électronique et l'attraction exercée par tous les noyons aussi que répulsion de tout l'autre électron il est associée à la variation de l'énergie est n'ont pas l'énergie elle à la variation de l'énergie est n'ont pas l'énergie elle-même :

$$\mathbf{f}|\phi_i\rangle = \mathbf{E}_i|\phi_i\rangle \quad (1.22)$$

\mathbf{E}_i : considère le point de vue physique comme l'énergie d'Orbital Nucléaire (ON)

i : doublement occupée → Il est important de rappélé que la somme des énergies d'orbital Moléculaire (OM) n'est pas égal a l'énergie totale.

En effet on donne les expressions suivant :

$$\mathbf{E}^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} \mathbf{E}_i + \sum_{ij}^{N/2} (2\mathbf{j}_{ij} - \mathbf{k}_{ij}) \quad (1.23)$$

La méthode HF ne permet pas de sous trouve l'énergie exacte car le principe des électrons donne subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent c.-à-d. que l'électron binage dans un champ moyenne crée pour les autres électrons.

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

I-1-2-d : L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-

Roothaan :

D'une manière statistique la résolution d'équation d'Hartree Fock se fait on récrit la partie spatial Ψ_α les orbitales moléculaire (OM) ce la forme d'une combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) :

$$\Psi_i = \sum_{\alpha}^{M_{\text{bas}}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (1.23)$$

Où

M_{bas} : le nombre d'orbitale atomique utilise pour représente un (OM) .La forme des (OM) généralement est complet il est utile des les approximations par utilisation de fonction sur le quelle il sera plus facile de réalises les opérations mathématique .C'est fonction peu être par exemple les expressions gaussien .Si on multiplier par la gauche les équations d'Hartree –Fock (1.22) par $\langle \chi_{\beta} |$ et on utilisé d'approximation LCAO par l'expression des OM Ψ . On obtient les équations de Roothaan-Hall

$$\begin{cases} \mathbf{F}_C = \int \mathbf{C} \varepsilon \\ \mathbf{F}_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\beta} | \mathbf{f} | \chi_{\alpha} \rangle \\ \mathbf{S}_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle \end{cases} \quad (1.24)$$

Où :

S : est la matrice de recouvrement entre deux fonction de base

C : la matrice de coefficient atomique

D : densité électronique

F : l'opérateur de Fock représente dans la base des OA

$$\mathbf{F}_{\alpha\beta} = \mathbf{H}_{\alpha\beta} + \mathbf{G}_{\alpha\beta} \quad (1.25)$$

$$\mathbf{H} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{h} | \chi_{\beta} \rangle \quad (1.26)$$

$$\mathbf{G}_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} \mathbf{D}_{\mu\nu} [\langle \chi_{\alpha} \chi_{\beta} | \chi_{\mu} \chi_{\nu} \rangle - 1/2 \langle \chi_{\alpha} \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \chi_{\beta} \rangle] \quad (1.27)$$

$$\mathbf{D}_{\mu\nu} = 2 \sum_j^{1/2} C_{\mu j} C_{\nu j} \quad (1.28)$$

L'interaction de l'opérateur de Fock dans l'équation de l'énergie Hartree-Fock ainsi que l'utilisation de la méthode LCAO permet d'écrire :

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

$$E^{HF} = \sum_{\alpha\beta}^{M_{bas}} \mathbf{D}_{\alpha\beta} \mathbf{H}_{\alpha\beta} + 1/2 \sum_{\alpha\beta\nu\delta}^{M_{bas}} (\mathbf{D}_{\alpha\beta} \mathbf{D}_{\nu\delta} - \frac{1}{2} \mathbf{D}_{\alpha\delta} \mathbf{D}_{\alpha\beta}) \langle \chi_{\alpha} \chi_{\beta} | \chi_{\nu} \chi_{\delta} \rangle \quad (1.28)$$

L'équation de Roothaan-Hall serve à détermine la valeur propre de l'opérateur de Fock pou se faire il faut de connaître la matrice de coefficient C

Le problème est que l'opérateur du Fock n'est connue que une foi les coefficients détermine .il faut utilise une méthode pour le résolution du problème → d'abord, les quantistes $S_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}$ et $\langle \alpha\nu | \beta\delta \rangle$ sont calcule .en suit la matrice densité pour la premier interaction supposée l'opérateur de Fock pour aussi être calcule et puis diagonalise.

Aussi les neveux coefficient son estime grâce a l'électron de Roothaan-Hall .ce nouveau groupe de coefficient est utilise pour calcule une nouvelle matrice densité, la procéder est répète→ la convergence de la matrice densité.

→l'opérateur de Fock (1.25) contient deux intégrale à calculer $H_{\alpha\beta}$ composée d'intégrale mono-électronique et $G_{\alpha\beta}$ composée d'intégrale bi-électronique, ces dernier lors de l'utilisation d'un base contenant M_{bas} .

En remarquer que comme l'opérateur F est construit à partir de fonctions d'onde qui sont des approximations de celles de Hartree-Fock, il ne peut constituer qu'une forme approchée de l'hamiltonien de Hartree-Fock ; le système d'équations de Hartree-Fock-Roothaan ne constitue donc qu'une approximation des " vraies " équations de Hartree-Fock. La terminologie, " énergie Hartree-Fock " pour désigner le résultat de ces équations est donc abusive. En effet, si la base des OA était infinie, l'énergie E serait l'énergie de Hartree-Fock exacte, mais il n'en est rien. Les orbitales moléculaires obtenues dans l'approximation LCAO-MO ne sont donc que des approximations de celles de Hartree-Fock. Par convention, cependant, et sauf indication explicite, l'énergie issue du traitement Roothaan est appelée " énergie Hartree-Fock ".

➤ Les bases d'orbitales :

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car la précision des résultats obtenus et le temps de calculs en dépendent.

la méthode Ab initio permet d'obtenir des informationà partir de la résolution de l'équation deSchrödinger. Suppose que l'on cherche à déterminer la fonction d'onde SCF (Self Consiste Filld) d'un atome les orbitale atomique que l'on cherche ressemble à des fonctions hydrogéoïdes[H, C, N,...], une bonne approximation consiste à exprimer chaque OA comme un combinaison linaire de fonction hydrogéoïdes.il y a quatre type de

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

fonction de base utilise par le de calcule de structure électronique donc on intéresse ou deux premier :

1. Orbitale type Stater (**STO**)
2. Orbitale de type Gaussienne (**GTO**)
3. les fonctions de base numérique
4. les Ondes Plan

❖ (**STO**) :

On coordonne sphérique son la forme suivant :

$$\chi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\xi r)$$

Où :

N : le facteur de normalisation $N = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}}$

ξ : l'exposant orbitélaire

n, l, m : nombres quantique

$Y_{l,m,n}$: fonction harmonique sphérique

-les fonctions STO présente une décroissons correct de type exp avec r et on un bonne comportement des noyons. Cependant ce type de fonction exp poser ou grande difficulté dans le calcule des intégrale lorsque plus de deux atomes ce présent donc on à remplace généralement par une Gaussien $\exp(-\xi v)$ avec $\xi > 0$

❖ (**GTO**) :

Alor les GTO permet être formule comme suivant

$$G_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} \exp(-\xi r^2) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

-les gaussienne GTO son tirée déferant des fonctions STO pour les petites distances on peut montre que

$$STO = \sum_{i=1}^N d_i GTO$$

donc une fonction de STO pour s'écrire comme une combinaison linair de fonction GTO on dit que l'on ajuste une STO par une combinaison une fonction gaussienne on parle alors des base STO-1G , STO-2G ; STO-3G ,STO-6G l'on à respectivement N=1,2,3,6 pour l'ajustement ; on sait que N=3 donne de bonne résultat .

On a le type de base suivant STO-NG(N=1,2,3,6) c'est base on était populaire dans les année 1980 un problème de c'est base est que l'exposent ξ est fixe quelle que soit la valeur de n ainsi les OA (P_x, P_y, P_z) possède les même exposent est son donc identique cela ne permit pas des déformations de noyage électronique dans les direction de chacun de ces

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

orbitale par conséquence on trouve que les fonction d'onde orbitaux dans les calculs utilisons les orbital STO-NG ne sont anisotrope.

Pour ajuster la forme des OA on dit qu'une OA est la somme de deux fonction STO qui de ferre l'une d'où l'autre par leur exposons ξ

Ainsi que : $\phi_{(r)}^{STO} = \phi_{(r1,\xi1)}^{STO} + d\phi_{(r1,\xi2)}^{STO}$ et on fait varier d pour ajuste la forme de fonction -les base génère de celle les orbital de valence sont représenté de cette manier alors que les orbitale de cœur conserve une représentation à une celle fonction STO on parle alors de base Split-Valence

Notation : N-MPG (6-31G)

« N » : le nombre de fonction gaussienne utilise pour écrire les Orbitale de Cœur

« - » : signifier Split-Valence c.-à-d. traitement des orbital de cœur de valence

« M, P » : désigne le nombre de fonction gaussienne utilisées par ajuste $\phi_{(r1,\xi1)}^{STO}$, $\phi_{(r1,\xi2)}^{STO}$ respectivement pour les orbital de valence

« G » : désigne gaussienne. Si on ajoute un astérisque (*) à la fin de notation (N-MPG*) ou n'ajoute des termes polarisation qui vent permet la tenir compte des détentions .il existe une autre famille de base de bonne qualité est celle « Dinnage » elles sont codée :

CC-PVDZ

CC-PVTZ

CC-PVQZ

CC-PV5Z

CC-PV6Z

CC : signifier corrélation consiste

PV : pour polarisation de valence

XZ : pour double triple et quarterzeta

- les bases doubles, zeta et triple soit usuellement sur le système à d'ordre de 10 à 20 atomes

➤ Les pseudos potentiels de cœur

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs ; la dimension du déterminant (1.13) en est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de cœur par l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd, en effet pratiquement aucune

information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudo potentiels de cœur les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur monoélectronique appelé " pseudo potentiel " et l'un des avantages supplémentaires est que les effets relativistes peuvent être pris en compte dans le pseudo potentiels lui-même, et de ce fait un programme moléculaire non relativiste pourra être utilisé pour le calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification périodique.

I-2-Théorie de la fonctionnelle de la densité

I-2 :1 : les bases de le théorie :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [2]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [3], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[r(r)]$, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham(KS) [4] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

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

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr \quad (1.28)$$

Il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe $v(r)$. La densité électronique $r(r)$ constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique (1.7) utilisé en début de ce chapitre

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

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

$$\rho(r_1) = \rho(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \dots \quad (1.29)$$

Où les s_i sont les coordonnées de spin et les r_i sont les coordonnées d'espace. r_1 est donc une " matrice densité d'ordre 1 " [5].

De la même manière, on définit une " matrice densité d'ordre 2 " $\rho_2(r'_1, r_2; r_1 r_2)$ dont l'élément de matrice diagonal est $\rho(r_1 r_2; r_1 r_2) = \rho_2(r_1 r_2)$ et dont l'expression est :

$$\rho_2(r'_1 r'_2, r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \quad (1.30)$$

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

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

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

$$\rho_p(r'_1 r'_2 \dots r'_p, r_1 r_2 \dots r_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_N(r'_1 r'_2 \dots r'_N, r_1 r_2 \dots r_N) dr_{p+1} \dots dr_N \quad (1.30)$$

Où :

$\binom{N}{p}$ Correspond au coefficient binomial.

Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie provenant de l'hamiltonien (1.7) :

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

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

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

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

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

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

I.2.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [3] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

❖ Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé en début de ce chapitre équation (1.7), le potentiel externe $v(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système. Comme $\rho(r)$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

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

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N$$

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

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (1.31)$$

Où

$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$: Est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$: Est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter-électroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié.

La connaissance de cette fonction permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

❖ Deuxième théorème :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_v[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$:

Telle que :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ et } \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \text{ On a toujours } E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$$

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

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

On a : $\delta E_v = 0$ donc en vérifier

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

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$

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

Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - N$$

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

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

Où

μ : est un multiplicateur de Lagrange

Le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d\mathbf{r} = 0$$

soit :

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

donc on calcule la dérivée fonctionnelle de $A[\rho]$:

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

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

CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

$$\begin{aligned}\delta A[\rho] &= \int [\rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} - \mu] \delta\rho d\mathbf{r} = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho} \delta\rho d\mathbf{r} &= \int \mu \delta\rho d\mathbf{r} \\ \Leftrightarrow \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho} &= \mu\end{aligned}\quad (1.32)$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$. D'après les équations (1.28) et (1.31), il

Vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (1.32), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho}\quad (1.33)$$

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

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

Formulation de la recherche par contrainte Calculer la densité électronique de l'état fondamental en connaissant sa fonction d'onde est un problème idiot. Par contre, plusieurs fonctions d'onde différentes peuvent conduire à la même densité.

Dés lors, connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ?

La réponse est donnée par la recherche par contrainte établie par Levy [5] qui généralise le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le principe variationnel établit que :

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

Cette minimisation peut être réalisée en deux temps :

$$E = \min_{\rho} [\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | H | \Psi \rangle]$$

Ainsi, on cherche les fonctions d'onde conduisant à cette densité et minimisant l'énergie parmi toutes les densités électroniques. On montre alors que le problème peut s'exprimer en fonction de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

$$E = \min_{\rho} \left[\int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F(\rho) \right]$$

Avec :

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$$

Où V_{ee} est l'énergie d'interaction interélectronique. La relation ci-dessus propose une recherche par contrainte de la densité électronique : la recherche de la fonction d'onde de l'état fondamental se fait uniquement parmi les fonctions d'onde conduisant à la densité ρ .

Par conséquent, la fonctionnelle

F minimise la valeur moyenne des opérateurs d'énergie $T+V_{ee}$ pour toutes les fonctions d'essai Ψ décrivant la densité ρ .

I-2 -3 : La méthodologie de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[\rho]$, et une partie d'origine quantique, $K[\rho]$. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci, comme il l'a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques, Kohn et Sham ont proposé en 1965 [4] de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N \langle \Psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle$$

Où

Les Ψ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif.

Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2$$

Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste.

| CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminant les décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle$$

Pour les N orbitales. la quantité $T[\rho]$; $T_s[\rho]$ étant cependant faible.

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié.

Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

avec

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée " énergie d'échange-corrélation ". L'équation (1.33) devient alors :

$$\mu = V_{\text{eff}} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Où : V_{eff} : le potentiel effectif

$$V_{\text{eff}} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(\mathbf{r})$.

L'équation (1.34) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree- Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (1.35)$$

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2 \quad (1.36)$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. En injectant $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ dans l'expression (1.35) on obtient une nouvelle densité électronique (1.36). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Les théories quantiques vues dans ce chapitre (Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

Il faut encore ajouter que le terme $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour ε_i est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\mathbf{s}) \\ \chi_i(\mathbf{r}) \cdot \beta(\mathbf{s}) \end{cases}$$

Pour le cas " closed-shell ", on aura :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \cdot \rho^\alpha(\mathbf{r}) = 2 \cdot \rho^\beta(\mathbf{r}) = 2 \cdot \sum_i^{N/2} |\chi_i(\mathbf{r})|^2$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura par contre :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \text{ où } \rho^\alpha(\mathbf{r}) \neq \rho^\beta(\mathbf{r})$$

Cette condition de restriction découle directement de la théorie, alors que dans le cas Hartree-Fock elle était la conséquence de l'approximation orbitale de Hartree. Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum pour l'énergie totale et sont obtenues de manière auto-cohérente. La signification physique de ces orbitales n'est cependant pas claire ; l'orbitale HOMO permet néanmoins d'obtenir la valeur du potentiel d'ionisation. Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

I.2 .4 : L'approximation locale " LDA "

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite " LDA " stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho) \quad (1.37)$$

Où

$\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$: est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux :

- Énergie d'échange ϵ_x
- Énergie de corrélation ϵ_c

Telle que :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [6] comme approximation de ϵ_x :

$$K_D[\rho(\mathbf{r})] = C_x \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{3}{4}} d\mathbf{r} \text{ avec } C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [7]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation " VWN ".

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5) .Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation.

I-2 .5 : L'approximation des gradients généralisés GGA :

Comme le LDA rapproche de l'énergie de la densité réelle par l'énergie d'un local de densité constant, il ne parvient pas dans les situations où la densité subit des changements rapides tels que dans les molécules. Une amélioration de ceci est possible en tenant compte

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

du gradient de la densité électronique, La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée " **approximation de l'expansion du gradient** " (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA l'Approximation du Gradient généralisé ce qu'on appelle (GGA). Symboliquement, cela peut être écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r}$$

Où :

ϵ_{xc}^{GGA} : Est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ϵ_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [8] et de Perdew et Wang (PW91) [9]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [10], de Lee, Yang et Parr (LYP) [11] et de Perdew et Wang (PW91) [9].

Alors qu'il n'y a qu'un seul LDA ils sont plusieurs différents par métrisations de la GGA. Certains d'entre eux sont semi-empirique, car les données expérimentales (par exemple les énergies d'atomisation) sont utilisées dans leur calcul. D'autres se trouvent entièrement à partir de premiers principes. A couramment utilisé fonctionnel est le PW91 fonctionnel, en raison de Perdew et Yang [12.13].

Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

I.2 .6 : Les Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur auteur suivi de la date de publication dans le cas ou un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée **B95**. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales de ceux-ci sont utilisées pour

CHAPITRE I : METHODOLOGIE

symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation **LYP** est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr. La description complète de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. La fonctionnelle est alors symbolisée en ajoutant simplement les symboles des fonctionnelles d'échange et de corrélation (toujours dans cet ordre). Dans les cas plus complexe des fonctionnels hybrides le nombre de paramètres impliqués est également mentionné.

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation **GGA** et de l'échange Hartree-Fock. **B3LYP** signifie **Becke - 3** paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

Où

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

Les fonctionnelles "**hybrides**", basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [14]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle "half and half" [15]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [16]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [17], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

I-3: Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

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

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{t}) = \mathbf{H} \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{t}) = \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{t}) \right) \varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \quad (1.38)$$

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{t})|^2 \quad (1.39)$$

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

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) \rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{t})}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) \quad (1.40)$$

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

Dans cette théorie (**TD-DFT**), on développe la densité sous forme de séries de Taylor.

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

$$\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \omega) \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \quad (1.40)$$

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

$$\chi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - (\epsilon_i - \epsilon_j) + i\eta} \quad (1.41)$$

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

- le terme de coulomb :

CHAPITRE I : METHODOLOGIEE

$$\int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega)\delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

➤ le terme externe :

$$\delta V_{\text{ext}} = (\mathbf{r}_1, \omega)$$

➤ le terme d'échange-corrélation :

$$\delta V_{\text{xc}} = (\mathbf{r}_1, \omega)$$

Tell que :

$$\delta\rho_{\text{eff}} = \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega)\delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + (\delta_{\text{ext}} + \delta_{\text{xc}})(\mathbf{r}_1, \omega) \quad (1.42)$$

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

$$\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \mathbf{f}_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \omega)\delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \quad (1.43)$$

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

CHAPITRE II

Généralités sur la spectroscopie

La spectroscopie est le résultat des interactions entre la lumière la matière. Puisque la lumière est composée d'ondes électromagnétiques, nous commencerons donc, avec le traitement classique et quantique des molécules soumises à des champs électriques statiques (indépendant du temps). Nous identifierons les propriétés moléculaires qui contrôlent les interactions avec les champs électriques : les moments multipolaires électriques et la polarisabilité électrique. L'Hamiltonien est obtenue pour une molécule, en présence de champs électromagnétiques dépendant du temps. La théorie des perturbations en fonction du temps est finalement utilisée pour extraire des probabilités de transitions entre états moléculaires. Ce formalisme puissant couvre la gamme complète des interactions multipolaires qui peuvent causer des transitions spectroscopiques.

L'interaction de la lumière avec la matière est à l'origine de la majeure partie des phénomènes électrique, magnétique, optique et chimique observables dans notre environnement proche.

II .1 .Types de Spectroscopie

➤ Rayon X

Des Rayons X de l'énergie suffisante sont employés pour exciter les électrons de shell intérieure dans les atomes d'un échantillon. Les électrons entrent aux orbitales externes puis vers le bas dans les shell intérieures évacuées et l'énergie dans ce procédé de déexcitation est émise comme radiothérapie. Les énergies d'absorption ou d'émission sont caractéristiques de l'atome particulier et les variations d'énergie de petit peuvent se produire qui sont caractéristiques de la métallisation chimique particulière. Les fréquences de Rayon X peuvent être mesurées et l'absorption de Rayon X et la spectroscopie d'émission est employée pour déterminer la métallisation élémentaire de composition et de produit chimique. En cristallographie de Rayon X, des matériaux cristallins s'analysent en étudiant la voie qu'ils dispersent des Rayons X les ont visés. Connaître la longueur d'onde des Rayons X d'incident permet le calcul et éventuellement les intensités des Rayons X dispersés donnent des informations sur les positions atomiques et leur arrangement dans la structure cristalline.

➤ **Flamme**

Habituellement l'analyte est en solution la forme (ou converti en une) qui est alors convertie en forme gazeuse libre dans un procédé à plusieurs étapes (pulvérisation). Cette méthode est employée souvent pour des analystes d'élément métallique actuel aux domaines de concentration très faibles.

➤ **Spectroscopie d'Émission Atomique (EA)**

Cette méthode utilise des atomes excités de la chaleur d'une flamme pour émettre la lumière. L'analyse peut être faite avec un polychromator de haute résolution pour produire une intensité d'émission contre le spectre de longueur d'onde pour trouver les éléments multiples simultanément.

➤ **Spectroscopie d'absorption Atomique (AA)**

Comparé à la spectroscopie des EA, une flamme d'une plus basse température est utilisée pour ne pas exciter les atomes témoin. Au Lieu De Cela, les atomes d'analyse sont excités réellement utilisant les voyants qui brillent par la flamme aux longueurs d'onde réglées selon le type d'analyse à l'étude. La quantité d'analyse actuelle dans l'échantillon d'étude est basée déterminé sur combien de lumière est absorbée après avoir réussi par la flamme.

➤ **Spectroscopie d'Étincelle ou d'arc (émission)**

Ceci est utilisé pour analyser les éléments métalliques solides ou les échantillons non métalliques rendus conducteurs en étant meulé avec la poudre de graphite. L'Analyse exige réussir une étincelle électrique par elle pour produire une chaleur qui excite les atomes. Les atomes enthousiastes émettent la lumière des longueurs d'onde caractéristiques qui peuvent être trouvées utilisant un monochromateur. L'Analyse de ces éléments métalliques dans les échantillons solides est tout qualitatifs que les conditions d'étincelle ne sont pas bons surveillés dans l'ensemble cependant l'usage récent introduit des sources d'étincelle concernant des données quantitatives réglées de rendements de débit.

➤ **Visible/Ultra violet (UV)**

Ceci utilise le fait que beaucoup d'atomes peuvent émettre ou absorber la lumière visible. Les atomes doivent être dans une phase gazeuse afin d'obtenir un spectre juste comme ceux obtenus en spectroscopie de flamme. Elle est commune pour que la spectroscopie

d'absorption visible soit combinée avec la spectroscopie d'absorption UV en spectroscopie d'UV/Vis. La spectroscopie UV peut être employée pour mesurer la concentration de la protéine et de l'ADN dans une solution. Beaucoup d'acides aminés (tryptophane y compris) absorbent la lumière dans le domaine de 280 nanomètre tandis que l'ADN absorbe la lumière dans le domaine de 260 nanomètre. Utilisant cette connaissance indique le taux de 260/280 absorbance de nanomètre comme bon indice de la pureté relative d'une solution en termes de ces entités. La spectroscopie UV peut également être employée pour analyser la fluorescence d'un échantillon sous forme de la spectroscopie d'absorption.

➤ **Infrared (IR) Infrarouge et Proche (NIR)**

La spectroscopie d'IR est employée pour afficher quels types d'obligations sont présents dans un échantillon en mesurant différents types de vibrations en esclavage interatomiques à différentes fréquences. Elle se fonde sur le fait que les molécules absorbent des fréquences particulières qui est à la charge de leur constitution chimique. Ceci est déterminé par des facteurs tels que les masses des atomes. NIR affiche une profondeur de pénétration plus grande dans un échantillon que la radiothérapie de mi-infrarouge. Ceci indique une sensibilité faible mais également cela il permet à de grands échantillons d'être mesurés dans chaque échographie par la spectroscopie de NIR avec peu (le cas échéant) préparation des échantillons. Il a les nombreuses applications pratiques qui comprennent : pharmaceutiques de diagnostic médical, biotechnologie, analyses variées (génomique, proteomic) et représentation chimique des organismes intacts, des textiles, de l'application légale de laboratoire et des applications militaires variées.

➤ **Résonance magnétique nucléaire**

C'est une méthode importante pour analyser les composés organiques parce qu'il exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques pour déterminer les propriétés (produit chimique et examen médical) de ces atomes ou des molécules les contenant. Elle peut fournir de vastes informations au sujet de la structure, de la dynamique, et de l'environnement chimique des atomes. Supplémentaire, même les différents groupes fonctionnels sont perceptibles, et les groupes fonctionnels identiques dans les environnements moléculaires différents donnent toujours les signes perceptibles.

II.2. Domaine spectral

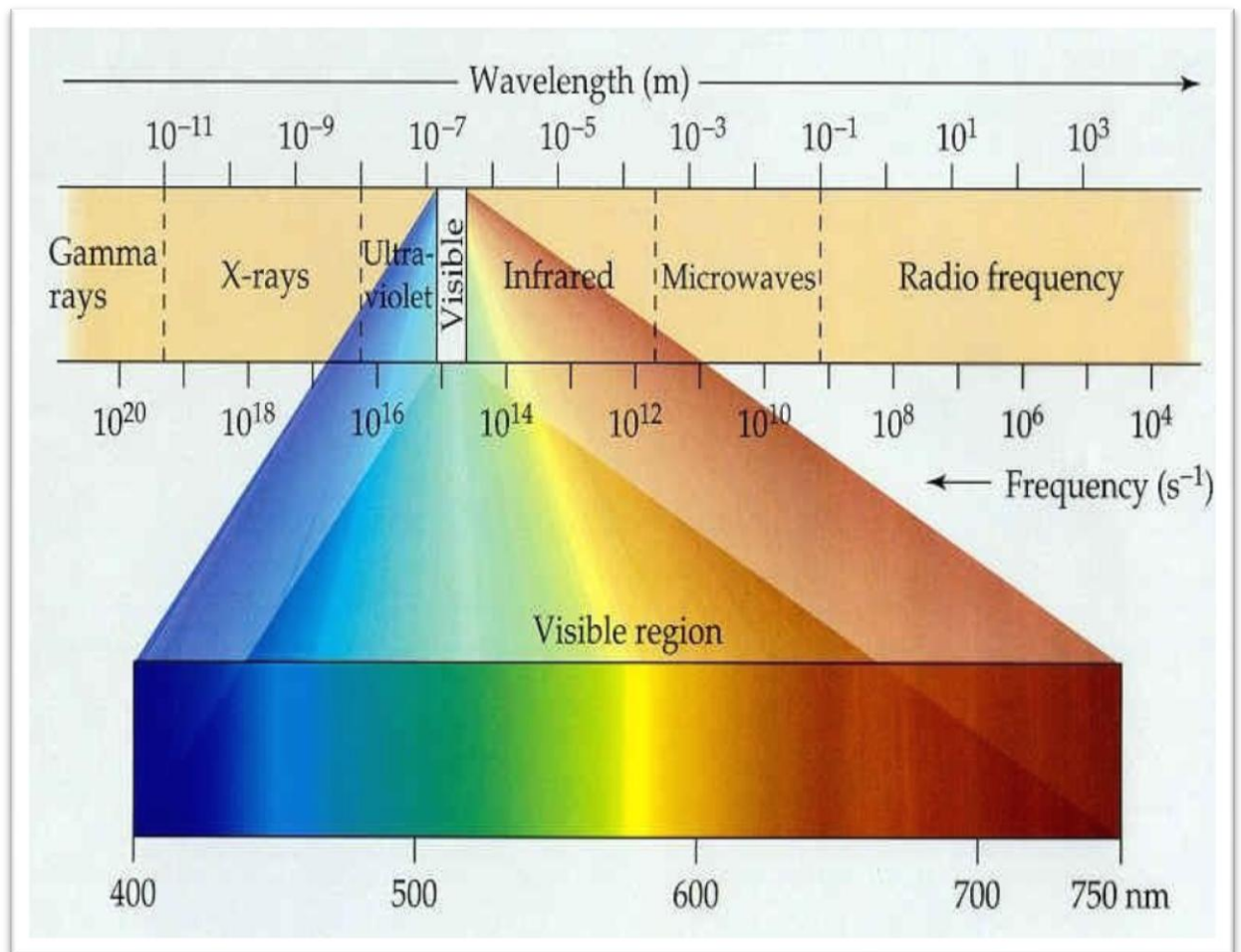
Rappelons que le domaine usuel de la spectroscopie électronique, c'est à dire utilisé en routine dans des laboratoires de chimie, s'étend du proche IR au proche UV, en englobant le visible.

- Proche IR 1000 nm (10 000 cm⁻¹)
- Rouge 700 nm
- Orangé 620 nm
- Vert 530 nm
- Bleu 470 nm
- Violet 420 nm
- Proche UV 400-200 nm

Dans le visible et le proche IR, l'optique et les cuves contenant l'échantillon peuvent être en verre ordinaire, voire en polystyrène pour ces dernières. En revanche, dans l'UV, seul le verre de silice pure est suffisamment transparent. Dans l'UV lointain, à partir de 200 nm, le dioxygène absorbe, et l'on peut enregistrer des spectres jusqu'à 180 nm environ à condition de se placer en atmosphère de diazote pur. Au-delà, il faut opérer sous pression réduite et on parle de la région « UV du vide ».

II .3. Spectre électromagnétique :

Est la décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en terme de fréquence ν (ou longueur d'onde λ) ou d'énergie des photons E , les deux grandeurs étant liées par la constante de Planck h : $E = h.\nu$. Un rayonnement peut comporter toutes les fréquences (ou toutes les longueurs d'ondes) dans un intervalle donné. On dit alors qu'il présente un spectre continu. Ainsi, la lumière solaire présente un spectre continu, de l'ultraviolet à l'infrarouge en passant par le visible.



figures2.1:spectre électromagnétique

II.4. PRESENTATION D'UN SPECTRE :

C'est un diagramme à deux dimensions :

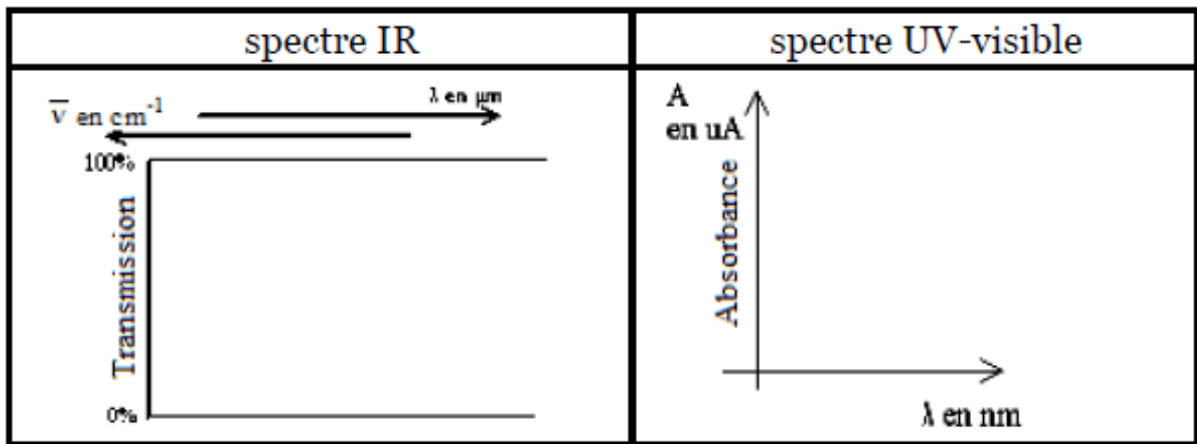
Les abscisses :

On porte

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

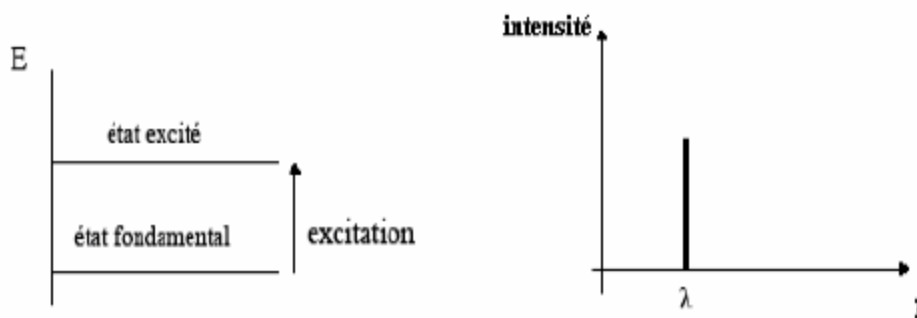
Les ordonnées :

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



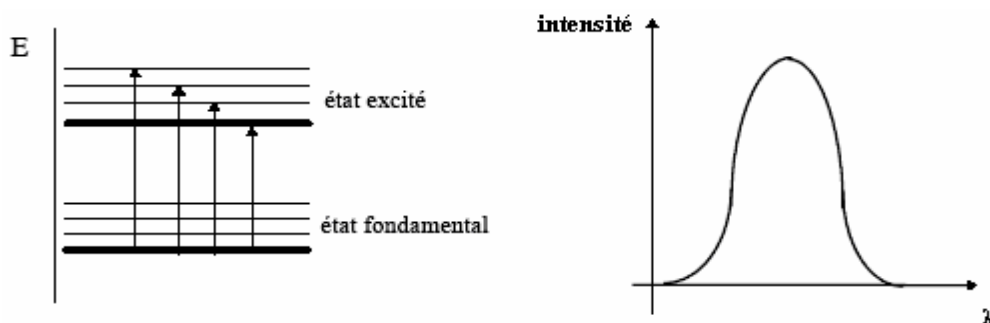
Spectres de raies :

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



Spectres de bandes :

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



II .5 . Spectroscopie UV – Vis :

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR, (nommé « l'UV-Visible)), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre, qui englobe les radiations visibles pour l'oeil humain, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, c'est pourquoi elle a été progressivement reléguée au second plan par d'autres méthodes physico-chimiques plus performantes. Par contre, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative, par application de la loi de Beer-Lambert, dont nous avons déjà parlé. Enfin, l'essor pris par la chromatographie liquide a favorisé le développement de détecteurs UV-Vis perfectionnés à la base d'un mode d'obtention des chromatogrammes très courant, accompagné d'une méthode d'identification des composés élués.

Dans l'UV-Vis, l'impact des photons issus de la source sur une molécule modifie le terme $E_{\text{élec}}$ de la relation générale ($E_{\text{tot}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$) qui exprime la quantification de l'énergie de toute molécule isolée. La perturbation de $E_{\text{élec}}$ est accompagnée de la variation des termes E_{rot} et E_{vib} correspondants. Les transitions possibles au sein de chaque molécule sont donc très nombreuses et concernent les électrons de valence.

Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires résultant du recouvrement positif ou négatif des orbitales atomiques. Elles sont occupées (OM liantes) ou vacantes (OM* antiliantes) à l'état fondamental et ne peuvent contenir au maximum, que deux électrons. À l'état fondamental, les électrons occupent les orbitales de plus basses énergies (comme pour les orbitales atomiques). En prenant pour exemple les composés rencontrés en chimie organique, formés par la réunion d'atomes légers (H, C, N, O), les transitions dites « vibroniques » ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons σ et π , ou dans les doublets non-liants n, d'où le terme de « spectre électronique ». Au cours des transitions, des modifications de polarité des liaisons surviennent qui ont fait donner aux spectres, dans ce domaine, le nom générique de « spectres de transfert de charge ». L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités. Quand un électron est promu dans une orbitale d'énergie supérieure par effet d'un photon incident, son état de spin est conservé du moins dans un premier temps. C'est l'état singlet. Ensuite, le spin peut se retourner pour

donner l'état triplet un peu plus stable. Chaque transition est caractérisée à la fois par la longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, ϵ .

II.6 : Le rayonnement infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1})

II.7 : Types des transitions électroniques :

En général, les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit [19] :

1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions $\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{p}^*$ ou $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}^*$. Les bandes correspondant aux transitions $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}^*$ sont relativement

. Elles sont généralement localisées dans l'UV.

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

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

II.8.1. Règle de sélection

Une transition électronique suit également des règles de sélection [19.20].

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

multiplicité .v La troisième règle de sélection est la règle de non recouvrement (n vers π^* probable, car faible recouvrement des orbitales).

II.8.2. Ecart à la règle de sélection

Les règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes d-d en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette relaxation des règles de sélection sont les suivantes [19]:

L'interaction de configuration :

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

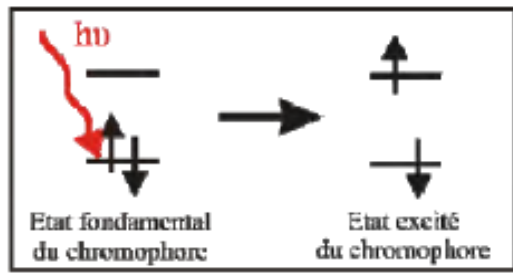
II.9 : Les transitions électroniques dans les complexes

II.9.1 : Les états excités des composés de coordination

Dans les complexes, les transitions électroniques responsables des bandes d'absorption sont localisées sur les orbitales moléculaires du métal ou du ligand. On représente généralement deux catégories d'état excité, l'état centré sur le ligand ou le métal et l'état de transition de charge [20].

II.9.2 : Le mécanisme de transfert de l'état excité

La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la **HOMO** (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la **LUMO** (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur) [20]. Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence.



Excitation

II.9.3 : Les états excités centrés

Ces états excités correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante de même composé, $\pi_{\text{ligand}} \rightarrow \pi_{\text{ligand}}^*$ pour la transition centrée sur le ligand (LC) et $\pi_{\text{métal}} \rightarrow \delta_{\text{métal}}^*$ (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (MC) **Figure 2.2**

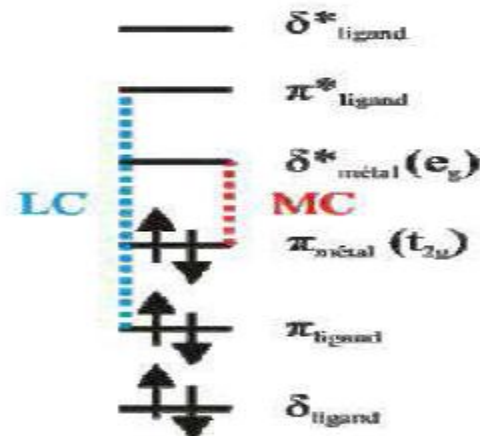


Figure 2.2 : Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions centrées.

II.9.4 : Les états excités de transfert de charge

II.9.4.1 : Charge est transférée entre le métal et le ligand

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

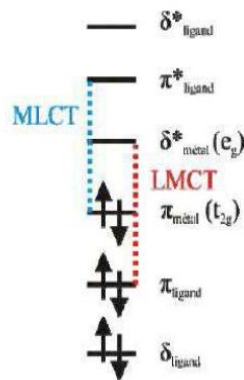


Figure 2.3 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (**LMCT**), le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons [20]. Pour le transfert de charge du métal vers le ligand (**MLCT**), cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons. L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (**LUMO**) du ligand, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (**HOMO**) du métal pour que le transfert de charge ait lieu. Dans les composés de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (**LLCT**). Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre (**LUMO**) du ligand accepteur doit se situer près du niveau d'énergie la plus haute occupé (**HOMO**) du ligand donneur figure 2.4

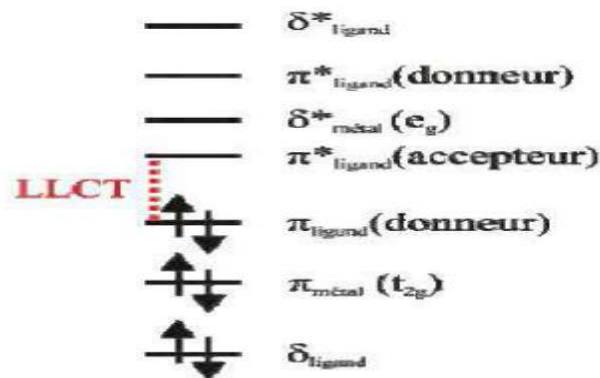


Figure 2.4 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

II.10 .Intensité des bandes d'absorption :

II.10:a : Force d'oscillateur :

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

L'intensité lumineuse dI absorbée suivant cette transition, par un gaz constitué d'atomes répartis de façon homogène, sur une fine couche d'épaisseur l est donnée par la relation [21]:

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

Ou

I : est l'intensité lumineuse du rayon incident

α : le coefficient d'absorption.

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

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

Avec :

e : la charge de l'électron

m_e :sa masse

h : la constante de Planck

c :la célérité de la lumière dans le vide.

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

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

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

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

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

II.10.b .Bande d'absorption

Le spectre expérimental est composé de différentes bandes d'absorption. En première approximation, chacune de ces bandes B dont la structure varie selon les transitions

vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres. Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie et se note $\omega_{0 \rightarrow 0}$. Elle représente l'énergie de la transition entre le niveau vibrationnel de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel 0 de l'état excité singulet considéré. Le second paramètre est l'intensité de la bande pour la position $\omega_{0 \rightarrow 0}$. Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire à cette même position [21]. La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien ε_G et le profil lorentzien ε_L . Chaque bande d'absorption est vue comme une fonction gaussienne normalisée et centrée sur l'énergie $\omega_{0 \rightarrow 0}$. On peut définir une fonction gaussienne comme une fonction en exponentielle de l'opposé du carré de l'abscisse. Elle a une forme caractéristique de courbe en cloche. L'exemple le plus connu est la densité de probabilité de la loi normale :

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

Où

μ : est l'espérance mathématique.

σ : est l'écart type.

Et la fonction lorentzienne par l'équation suivante :

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

II.10 .c. Allure du spectre

Un spectre infrarouge représente l'évolution la transmittance de l'échantillon (c'est la fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente en pourcentage) en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) ou de la longueur d'onde.

Le spectre d'absorption résultant de l'excitation de la molécule par une onde EM, présente des raies situées autour des longueurs d'onde caractéristiques des modes de vibration de la molécule.

CHAPITRE III

Résultat et discussion

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous présentons les résultats concernant les paramètres géométriques de complexe d'iridium à base de cyclophane Aussi, nous étudions leurs propriétés orbitaire et le spectre d'absorption électronique UV-Visible,

III.1 Etude géométrique :

Les calculs d'optimisation de géométrie ont été calculés au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0 et LC-PBE. Nous avons employé la bas 6-311G (d, p) pour les atomes C, N, O et H .Tandis que les électrons de l'iridium ont été décrits par le pseudo potentielle LANL2DZ. L'effet du solvant (Dichlorométhane) a été introduit avec le modèle PCM (polarisable continuum model). Les paramètres géométriques calculés avec les quatre fonctionnelles sont présentés dans le tableau 3.1.

Les paramètres géométriques sont globalement en bon accord l'expérimental pour les liaisons Iridium-Azote $\text{Ir}_1\text{-N}_2$ et $\text{Ir}_1\text{-N}_3$ la fonctionnelle **PBE0** donne le meilleur résultat 2,009Å avec une erreur de $\approx 0,003\text{Å}$. Pour les liaisons Iridium-Oxygène $\text{Ir}_1\text{-O}_1$ et $\text{Ir}_1\text{-O}_2$, la fonctionnelle **LC-PBE0** donne la meilleur résultat qui proche à la valeur expérimentale 2,151 Å, on not une erreur $\approx 0,006\text{Å}$. Les distances Iridium-Carbone $\text{Ir}_1\text{-C}_{34}$ et $\text{Ir}_1\text{-C}_7$, la fonctionnelle **LC-PBE0** donne un résultat identique avec la valeur expérimentale 2,042Å avec erreur $\approx 0,001\text{Å}$. Pour les angles $\text{C}_{34}\text{-Ir}_1\text{-N}_3$ et $\text{C}_7\text{-Ir}_1\text{-N}_2$, la fonctionnelle **LC-PBE0**

Tableaux3.1 : Les paramètres géométriques calculés ; et expérimentaux du complexe [(pCpz)₂Ir] (les longueurs en Å et les angles en degré °).

	<i>opt-cyclo-ir-CAM-B3LYP</i>	<i>opt-cyclo-ir-B3LYP</i>	<i>opt-cyclo-ir-PBE</i>	<i>opt-ir-LC-PBE0</i>	exp	
<i>Distances</i>	$\text{Ir}_1\text{-N}_2$	2,030	2,039	2,015	2,018	2,006(2)
	$\text{Ir}_1\text{-N}_3$	2,025	2,030	2,009	2,016	2,005(2)
	$\text{Ir}_1\text{-O}_1$	2,176	2,200	2,171	2,156	2,140(2)
	$\text{Ir}_1\text{-O}_2$	2,170	2,206	2,167	2,151	2,145(1)
	$\text{Ir}_1\text{-C}_{34}$	2,057	2,046	2,040	2,025	2,031(2)
	$\text{Ir}_1\text{-C}_7$	2,041	2,064	2,021	2,042	2,041(2)
	$\text{C}_{34}\text{-Ir}_1\text{-N}_3$	79,55	79,47	79,71	79,59	79,92(7)
<i>Angles</i>	$\text{C}_7\text{-Ir}_1\text{-N}_2$	79,48	79,42	79,64	79,74	80,38(7)
	$\text{O}_1\text{-Ir}_1\text{-O}_2$	86,44	86,13	87,17	86,97	88,00(6)
	$\text{C}_{34}\text{-Ir}_1\text{-O}_2$	85,17	84,83	84,67	85,21	86,07(7)
	$\text{C}_7\text{-Ir}_1\text{-O}_1$	91,91	91,93	91,54	91,97	90,82(7)
	$\text{C}_{34}\text{-Ir}_1\text{-N}_2$	100,12	104,16	103,48	99,95	99,91(7)
	$\text{C}_7\text{-Ir}_1\text{-N}_3$	103,42	100,09	99,96	102,90	95,61(8)
	$\text{N}_2\text{-Ir}_1\text{-N}_3$	177,03	176,36	176,80	177,35	177,83(7)
$\text{N}_2\text{-Ir}_1\text{-O}_2$	94,46	83,26	94,58	93,59	93,36(6)	

RESULTATS ET DISCUSSIONS

donne le meilleur résultat qui est proche à la valeur expérimentale $79,74^\circ$ avec une erreur $\approx 0,18^\circ$. Pour l'angle $\text{O}_1\text{-Ir}_1\text{-O}_2$, la fonctionnelle **PBE0** donne le meilleur résultat qui est proche de la valeur expérimentale $87,17^\circ$ avec une erreur de $\approx 0,83^\circ$. Concernant les angles $\text{C}_{34}\text{-Ir}_1\text{-O}_2$, $\text{C}_7\text{-Ir}_1\text{-O}_1$ la fonctionnelle **LC-PBE0** donne un résultat proche de la valeur expérimentale $85,21^\circ$ avec une erreur $\approx 0,86^\circ$. Pour les angles $\text{C}_{34}\text{-Ir}_1\text{-N}_2$, $\text{C}_7\text{-Ir}_1\text{-N}_3$, la fonctionnelle **LC-PBE0** donne un résultat proche de la valeur expérimentale $99,95^\circ$ avec une erreur $\approx 0,03^\circ$. Et pour l'angle $\text{N}_2\text{-Ir}_1\text{-N}_3$ la fonctionnelle **LC-PBE0** donne un résultat proche de la valeur expérimentale $177,35^\circ$ avec une erreur $\approx 0,48^\circ$. Pour l'angle $\text{N}_2\text{-Ir}_1\text{-O}_2$ la fonctionnelle **LC-PBE0** donne un résultat proche de la valeur expérimentale $93,59^\circ$ avec une erreur $\approx 0,23^\circ$. Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales.

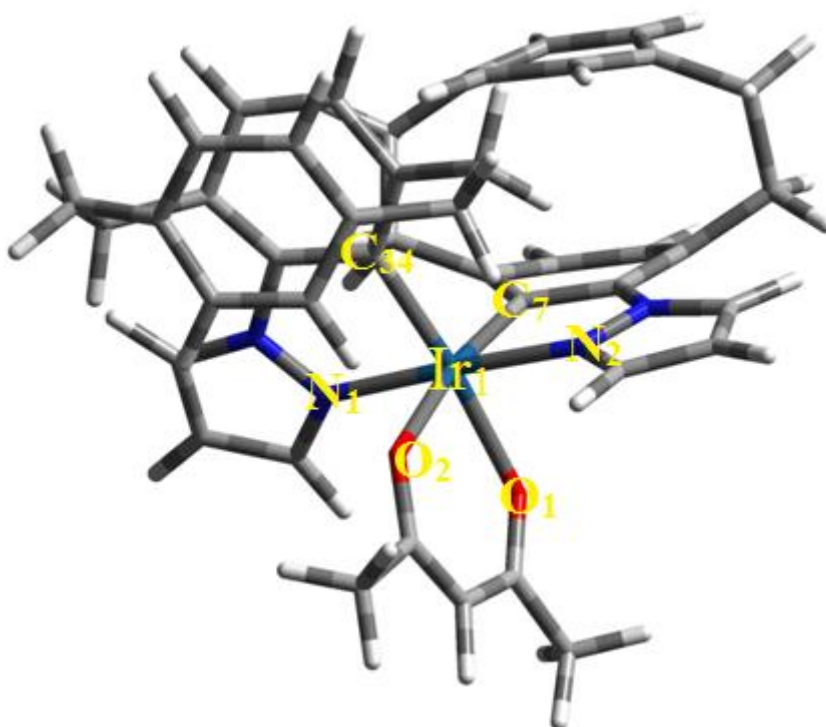


Figure 3.1 : structure géométrique du complexe $[(\text{pCpz})_2\text{Ir}]$

III. 2 : Etude orbitalaire :

Les énergies et les caractères des orbitales moléculaires frontières calculés avec les fonctionnelles CAM-B3LYP, B3LYP, PBE0 et LC-PBE0 sont présentés dans les tableaux **tableaux3.2**, **tableaux3.3**, **tableaux3.4**, **tableaux3.5** respectivement, les iso surfaces sont présentées dans la **figure 3.2**

RESULTATS ET DISCUSSIONS

tableaux3.2 : les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle CAM-B3LYP du complexe [(pCpz)₂Ir]

Orbitale	N°	Energie	Caractère
HOMO-4	176	-7.302	52% π_{pCpz} + 27% π_{acac} + 21% dIr
HOMO-3	177	-7.150	98% π_{pCpz}
HOMO-2	178	-7.142	90% π_{pCpz}
HOMO-1	179	-7.038	69% π_{pCpz} + 13% π_{acac} + 18% dIr
HOMO	180	-6.401	65% π_{pCpz} + 32% dIr
ΔE		6,481	
LUMO	181	0.080	92% π^*_{pCpz}
LUMO+1	182	0.161	95% π^*_{pCpz}
LUMO+2	183	0.242	92% π^*_{acac}
LUMO+3	184	0.720	96% π^*_{pCpz}
LUMO+4	185	0.840	0.98 π^*_{pCpz}

On remarque pour les fonctionnelles B3LYB et CAM-B3LYP, les orbitales HOMO, H - 1 et H-4 sont délocalisées sur π_{pCpz} et centrées sur l'orbitale dIr. Pour les orbitales H-2, H-3, LUMO, L+1, L+2, L+3 et L+4 sont délocalisées seulement sur π_{pCpz} et π^*_{pCpz}

tableaux3.3 : les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle B3LYP du complexe [(pCpz)₂Ir]

Orbitale	N°	Energie	Caractère
HOMO-4	176	-5.897	73% π_{pCpz} + 13% π_{acac} + 14% dIr
HOMO-3	177	-5.811	97% π_{pCpz}
HOMO-2	178	-5.786	92% π_{pCpz}
HOMO-1	179	-5.642	44% π_{pCpz} + 23% π_{acac} + 33% dIr
HOMO	180	-5.071	62% π_{pCpz} + 35% dIr
ΔE		3,878	
LUMO	181	-1.193	87% π^*_{pCpz}
LUMO+1	182	-1.110	94% π^*_{pCpz}
LUMO+2	183	-1.090	88% π^*_{acac}
LUMO+3	184	-0.586	95% π^*_{pCpz}
LUMO+4	185	-0.461	97% π^*_{pCpz}

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE0 montrent que les orbitales HOMO, H -1, et H-4 sont délocalisées sur π_{pCpz} et centrées sur l'orbitale dIr. Pour les orbitales, H-3, LUMO, L+1, L+2, L+3 et L+4 sont délocalisées seulement sur π_{pCpz} et π^*_{pCpz} .

tableaux3.4: les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle PBE0 du complexe [(pCpz)₂Ir]

Orbitale	N°	Energie	Caractère
HOMO-4	176	6.132	73% π_{pCpz} +12% π_{acac} + 15% dIr
HOMO-3	177	-6.049	96% π_{pCpz}
HOMO-2	178	-6.036	97% π_{pCpz}
HOMO-1	179	-5.855	39% π_{pCpz} + 24% π_{acac} +37% dIr
HOMO	180	-5.243	62% π_{pCpz} + 35% dIr
ΔE		4,233	
LUMO	181	-1.010	38% π^*_{pCpz} + 0.60% π^*_{acac}
LUMO+1	182	-0.944	59% π^*_{pCpz} + 38% π^*_{acac}
LUMO+2	183	-0.886	95% π^*_{pCpz}
LUMO+3	184	-0.305	96% π^*_{pCpz}
LUMO+4	185	-0.184	98% π^*_{pCpz}

Où :

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

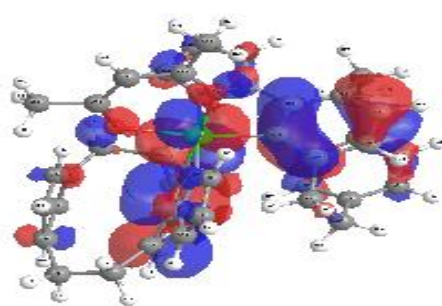
LUMO : Lowest Linnoccupied Mlecular Orbital

RESULTATS ET DISCUSSIONS

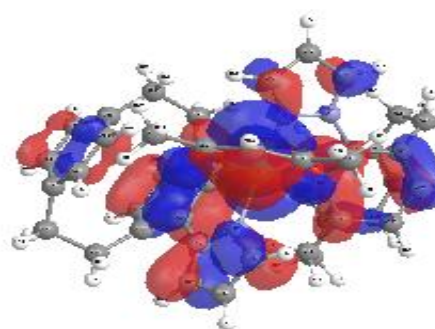
tableaux:3.4 les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle LC-PBE0 du complexe [(pCpz)₂ Ir]

Orbitale	N°	Energie	Caractère
HOMO-4	176	-8.578	47% π_{pCpz} + 31% π_{acac} + 22% dIr
HOMO-3	177	-8.386	99% π_{pCpz}
HOMO-2	178	-8.379	67% π_{pCpz} + 19% π_{pCpz} + 14% dIr
HOMO-1	179	-8.288	66% π_{pCpz} + 14% π_{acac} + 19% dIr
HOMO	180	-7.578	66% π_{pCpz} + 31% dIr
ΔE		8,63	
LUMO	181	1.052	94% π^*_{pCpz}
LUMO+1	182	1.135	96% π^*_{pCpz}
LUMO+2	183	1.276	94% π^*_{acac}
LUMO+3	184	1.692	97% π^*_{pCpz}
LUMO+4	185	1.815	98% π^*_{pCpz}

On observe que avec la fonctionnelle LC-PBE0, les orbitales HOMO, H -1, H-2, et H-4 sont délocalisées sur π_{pCpz} et centre sur l'orbitale dIr .pour les orbitales, H-3, LUMO, L+1 , L+2, L+3 et L+4 sont délocalisées seulement sur π_{pCpz} et π^*_{pCpz}



HOMO



HOMO-1

RESULTATS ET DISCUSSIONS

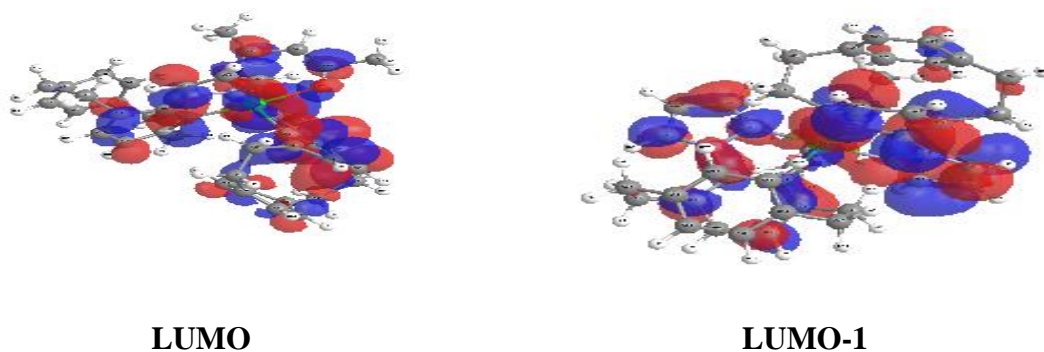


Figure 3.2 : Les iso-surfaces des orbitales HOMO et LUMO du complexe [(pCpz)₂Ir].

III.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT :

Le spectre expérimentale (en rouge, figure 3.3) contient deux bandes importantes la première est de faible intensité (400 nm) et la deuxième est de forte intensité (290 nm). Le complexe débute à absorber vers 450 nm.

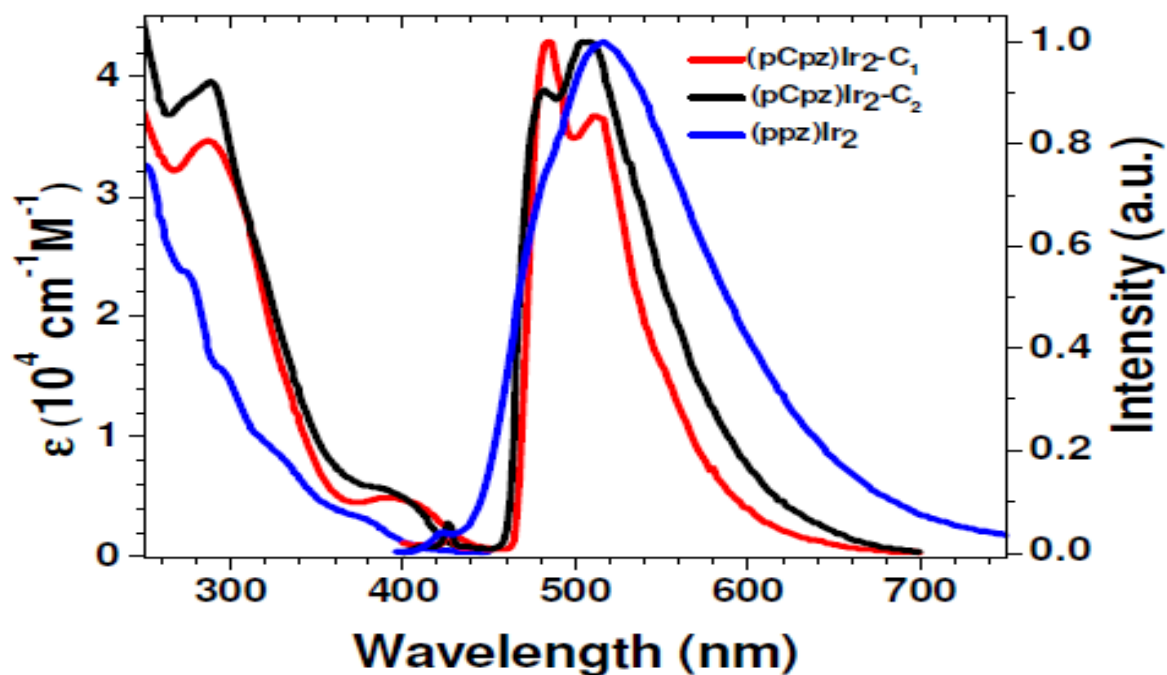


Fig.3.3 : Spectre d'absorption électronique expérimentale du complexe (pCpz)₂Ir (en rouge)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

❖ a-1) Spectre TD-DFT/B3LYP :

Tab3.7 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[(\text{pCpz})_2\text{Ir}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/B3LYP

<i>Etat</i>	<i>E/cm-1</i>	<i>λ/nm</i>	<i>f_{≥0.01}</i>	<i>Caractère</i>	
S ₁	25415	393	0.0161	HOMO->LUMO (89%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂	25981	385	0.0234	HOMO->L+1(67%) HOMO->L+2 (25%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₄	29959	334	0.046	H-1->LUMO (82%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₅	30249	331	0.0247	HOMO->L+3(66%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₇	30713	326	0.0209	H-1->L+2 (42%) H-1->L+1(27%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₉	32211	310	0.0301	H-4->LUMO (40%) HOMO->L+4(31%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₀	32453	308	0.0329	H-3->L+1 (41%) H-4->L+1(30%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₁	32820	305	0.1015	H-2->LUMO (56%)	<i>LLCT</i>
S ₁₂	32932	304	0.0536	H-3->LUMO (43%) H-4->LUMO (21%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₄	33211	301	0.0323	H-2->L+1 (57%)	<i>LLCT</i>
S ₁₅	33283	300	0.0131	H-2->L+2 (35%) H-4->L+2(23%) H-3->L+2(19%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₇	33725	297	0.0126	HOMO->L+6 (18%) HOMO->L+5 (17%) H-2->L+2 (15%) H-3->L+2 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₈	40727	246	0.0171	H-3->L+1 (32%) H-4->L+1 (31%) H-2->L+1 (12%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₀	34061	294	0.0106	H-4->L+2(18%) H-3->L+2 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₁	34253	292	0.0129	HOMO->L+7(34%) H-5->L+1 (14%) HOMO->L+6(14%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₂	34333	291	0.0111	HOMO->L+8(35%) HOMO->L+5(14%) H-5->L+1 (12%)	<i>LLCT/MLCT</i>

RESULTATS ET DISCUSSIONS

S ₂₃	34508	290	0.0394	H-5->L+1 (16%) HOMO->L+7 (11%)	LLCT/MLCT
S ₂₄	34738	288	0.018	H-1->L+3 (63%)	LLCT/MLCT
S ₂₅	34869	287	0.0178	H-5->L+2 (21%) H-7->L+2(17%) H-1->L+4 (12%)	LLCT/MLCT
S ₂₆	35285	283	0.0234	H-5->L+2 (20%) H-7->LUMO (12%)	LLCT/MLCT
S ₂₇	35474	282	0.0664	H-6->LUMO (53%)	LLCT
S ₃₀	36565	273	0.026	H-11->L+2 (24%) H-8->L+2 (15%)	LLCT/MLCT
S ₃₁	36679	273	0.0475	H-3->L+3 (27%) H-6->L+1(20%)	LLCT
S ₃₃	36932	271	0.014	H-6->L+1 (39%) H-8->LUMO(26%)	LLCT/MLCT
S ₃₄	37045	270	0.0154	H-8->LUMO(20%) H-7->L+1(17%) H-2->L+3 (11%)	LLCT/MLCT
S ₃₅	37247	268	0.0173	H-8->LUMO (27%) H-3->L+4 (13%) H-2->L+4 (18%)	LLCT/MLCT
S ₃₆	37439	267	0.0	H-7->L+2 (20%) H-6->L+2 (15%) H-5->L+2 (11%)	LLCT/MLCT
S ₃₇	37314	268	0.0109	H-8->L+1 (12%) HOMO->L+9 (31%)	LLCT/MLCT
S ₄₁	37844	264	0.0102	H-1->L+4(29%) H-1->L+7 (14%) H-1->L+6 (12%) H-8->L+1(11%)	LLCT/MLCT
S ₄₄	38304	261	0.0117	H-4->L+3(21%) H-3->L+5 (11%)	LLCT/MLCT
S ₄₆	38648	259	0.0106	HOMO->L+11(22%) H-9->LUMO (12%)	LLCT/MLCT
S ₄₈	38933	257	0.0457	H-8->L+2 (25%) H-11->LUMO (11%)	LLCT/MLCT
S ₅₁	39317	254	0.0111	H-9->LUMO (45%)	LLCT/MLCT
S ₅₂	39473	253	0.0327	H-1->L+6 (14%)	LLCT/MLCT
S ₅₄	39671	252	0.0403	H-9->L+1 (34%) H-2->L+7 (11%)	LLCT/MLCT
S ₅₆	39755	252	0.0384	H-9->L+2(19%) H-7->L+3 (16%)	LLCT/MLCT
S ₆₇	41265	242	0.0247	H-11->L+1 (32%)	LLCT/MLCT

RESULTATS ET DISCUSSIONS

				H-4->L+7 (15%)	
S ₆₉	41392	242	0.0229	H-10->LUMO (20%) H-6->L+3 (18%) H-11->LUMO (13%) H-10->L+1 (13%)	LLCT/MLCT
S ₇₀	41528	241	0.0148	H-4->L+5 (11%) H-4->L+6 (11%) H-3->L+8 (11%)	LLCT/MLCT
S ₇₃	41771	239	0.0313	HOMO->L+10 (29%) H-10->L+1 (25%)	LLCT/MLCT
S ₇₄	41899	239	0.0103	H-8->L+3 (72%)	LLCT/MLCT
S ₇₇	42371	236	0.031	H-6->L+7 (16%)	LLCT
S ₇₉	42501	235	0.0204	H-4->L+8 (25%) H-10->L+2 (11%)	LLCT/MLCT
S ₈₀	42636	235	0.0165	HOMO->L+12 (20%) H-7->L+4(15%) H-6->L+7(12%)	LLCT/MLCT

Où :

MLCT : Metal to Ligand Charge Transfert

LLCT : Ligand to Ligand Charge Transfert

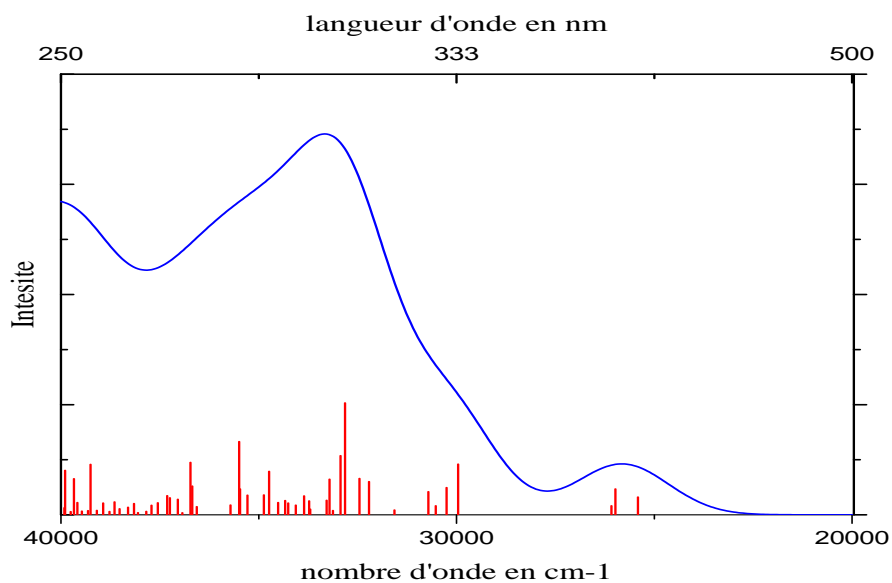


Fig.3.4 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] (en bleu) et les transitions verticales (en rouge) obtenus au niveau TD-DFT/B3LYPE.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le spectre d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] a été étudié entre ≈298 nm et 400 nm (**Fig.3.4**). Le spectre calculé avec B3LYP commence à ≈464 nm. Donc avec une différence de 14 nm avec le spectre expérimental. Le spectre contient deux bandes relativement intenses. On a deux bandes principales, une bande d'intensité faible avec l'énergie ≈25783,1737 cm⁻¹ et une bande d'intensité forte avec l'énergie ≈33372,093 cm⁻¹. Les états excités S₁(E=25415 cm⁻¹, f=0.0161), S₂(E=25981 cm⁻¹, f=0.0234), S₃(E=26085 cm⁻¹, f=0.0081) possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui est très faible, ils ont des caractères mixtes MLCT/LLCT. Les états excités S₁₁(E=32820 cm⁻¹, f=0.1015), S₁₂(E=32932 cm⁻¹, f=0.0536), S₁₃(E=33124 cm⁻¹, f=0.0039) et S₁₄(E=33211 cm⁻¹, f=0.0323) sont responsables de l'apparition de la deuxième bande forte. L'état S₁₁ de caractère LLCT pur possède la plus grande force d'oscillateur.

❖ b-) Spectre TD-DFT/ CAM-B3LYP:

Tab3.8 : les énergies des transitions verticales (Cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [(pCpz)₂Ir] et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP

Etat	E/Cm ⁻¹	λ/nm	f≥0.01	Caractère	
1	30511	328	0.0395	HOMO->LUMO (60%), HOMO->L+1 (13%)	LLCT/MLCT
2	31489	318	0.0444	HOMO->L+1 (65%) HOMO->LUMO (14%),	LLCT/MLCT
4	34537	290	0.0209	HOMO->L+3 (31%), HOMO->L+8 (14%)	LLCT/MLCT
5	35322	283	0.0717	H-1->L+2 (28%) H-4->L+2 (24%),	LLCT/MLCT
6	35470	282	0.0294	H-1->L+1 (15%), HOMO->L+4 (13%), HOMO->L+7 (11%)	LLCT/MLCT
7	36184	276	0.0297	H-2->LUMO (17%)	LLCT

RESULTATS ET DISCUSSIONS

8	36881	271	0.09	H-3->L+1 (31%),	LLCT
9	37134	269	0.0431	H-3->LUMO (14%), H-3->L+1 (12%) H-4->LUMO (11%)	LLCT/MLCT
10	37739	265	0.0688	H-2->LUMO (13%)	LLCT
13	38891	257	0.0395	H-4->L+1 (13%)	LLCT/MLCT
14	39192	255	0.058	H-11->L+2 (11%),	LLCT
15	39228	255	0.0138	H-11->L+2 (21%), H-8->L+2 (11%)	LLCT/MLCT
16	39445	254	0.1567	HOMO->L+4 (13%)	LLCT/MLCT
17	39768	251	0.0126	H-7->LUMO (15%)	LLCT/MLCT
18	40727	246	0.0726	H-4->LUMO (14%),	LLCT/MLCT
19	40908	244	0.0207	H-7->L+2 (11%) HOMO->L+4 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
24	42504	235	0.0273	H-2->L+4 (14%)	LLCT
25	42875	233	0.0133	HOMO->L+6 (19%) HOMO->L+7 (13%)	<i>LLCT/MLCT</i>
26	43152	232	0.0313	HOMO->L+5 (20%) H-3->L+5 (12%),	LLCT/MLCT
27	43276	231	0.0645	HOMO->L+5 (16%),	LLCT/MLCT
28	43664	229	0.0666	H-8->L+2 (38%) H-11->L+2 (21%)	LLCT/MLCT
29	43754	229	0.0206	H-3->L+5 (14%)	LLCT
30	44253	226	0.1778	H-6->LUMO (11%)	LLCT
31	44482	225	0.011	H-5->L+1 (13%)	LLCT/MLCT
33	44870	223	0.0665	H-2->L+6 (16%)	LLCT
35	45180	221	0.0343	H-3->LUMO (30%)	LLCT

RESULTATS ET DISCUSSIONS

36	45452	220	0.0171	H-3->L+1 (18%),	LLCT
37	45538	220	0.112	HOMO->L+8 (17%)	<i>LLCT/MLCT</i>
38	45647	219	0.035	H-2->L+1 (18%)	LLCT
41	46837	214	0.0135	H-8->LUMO (19%),	<i>LLCT/MLCT</i>
42	46950	213	0.0508	H-6->L+4 (23%), H-2->L+6 (16%) H-8->LUMO (14%),	<i>LLCT/MLCT</i>
45	47217	212	0.0469	H-8->L+1 (30%), H-3->L+8 (12%)	LLCT/MLCT
46	47469	211	0.0483	H-8->L+1 (31%)	LLCT/MLCT
47	47632	210	0.0658	H-3->L+8 (16%)	LLCT
48	47708	210	0.0137	H-12->L+2 (16%),	LLCT/MLCT
50	48248	207	0.0236	H-4->L+3 (31%)	LLCT/MLCT
51	48559	206	0.0325	H-9->LUMO (16%) H-10->LUMO (15%)	LLCT/MLCT
52	49144	203	0.0107	H-9->LUMO (12%)	LLCT/MLCT
54	49297	203	0.0374	H-6->L+1 (16%), H-1->L+7 (11%)	LLCT/MLCT
55	49454	202	0.0188	H-11->LUMO (24%)	<i>LLCT/MLCT</i>
56	49706	201	0.0494	HOMO->L+9 (21%) H-11->L+1 (13%)	LLCT/MLCT
58	49864	201	0.0192	H-11->L+1 (23%)	LLCT
60	50222	199	0.0562	H-1->L+6 (16%)	LLCT/MLCT
61	50290	199	0.0241	H-3->L+4 (23%)	LLCT
62	50426	198	0.0177	H-4->L+9 (11%),	LLCT/MLCT
65	50762	197	0.0263	HOMO->L+10 (17%)	<i>LLCT/MLCT</i>
68	51161	195	0.0374	H-5->L+2 (16%)	LLCT/MLCT

RESULTATS ET DISCUSSIONS

70	51323	195	0.1784	H-6->L+7 (14%)	LLCT
72	51628	194	0.0546	H-7->L+4 (13%)	LLCT/MLCT
73	51842	193	0.0501	H-1->L+5 (14%)	LLCT/MLCT
75	52018	192	0.0212	HOMO->L+10 (25%),	LLCT/MLCT
76	52424	191	0.0222	H-1->L+5 (11%),	LLCT/MLCT
77	52671	190	0.013	H-12->LUMO (12%)	LLCT/MLCT
78	52887	189	0.1342	H-8->L+3 (15%)	LLCT/MLCT
79	52966	189	0.1084	H-3->L+7 (17%)	LLCT
80	52966	189	0.0383	H-12->LUMO (13%) H-3->L+7 (11%)	LLCT/MLCT

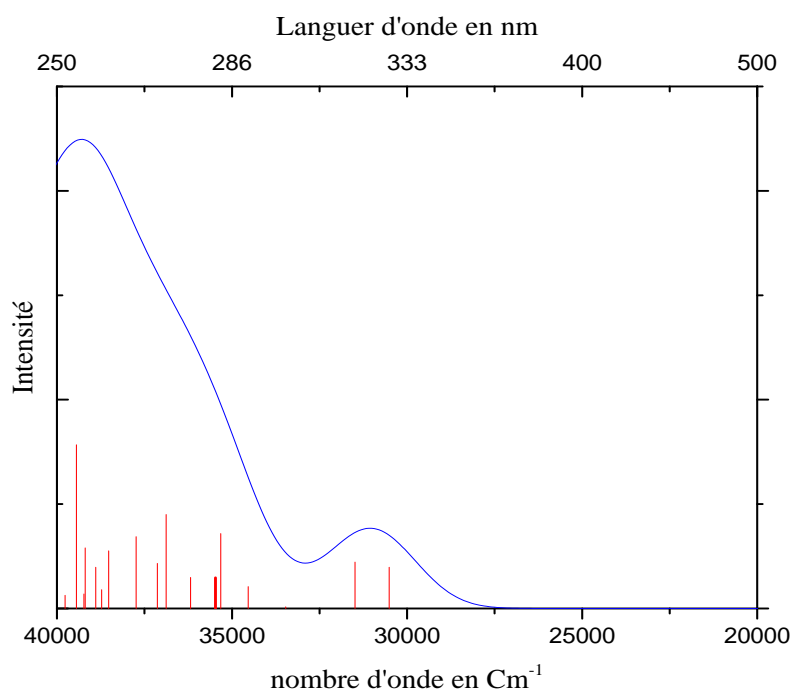


Fig.3.4 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe $[(pCpz)_2Ir]$ (en bleu) et les transitions verticales (en rouge) obtenus au niveau TD-DFT/CAM-B3LYPE.

Le spectre d'absorption électronique du complexe $[(pCpz)_2Ir]$ a été étudié entre ≈ 250 nm et 350 nm (**Fig.3.4**). Le spectre calculé avec CAM-B3LYP commence à ≈ 377 nm. Donc avec une différence de 73 nm par rapport au spectre expérimental. Le spectre contient deux bandes relativement intenses. On a deux bandes principales, une bande d'intensité faible

RESULTATS ET DISCUSSIONS

avec l'énergie $\approx 31030,5518 \text{Cm}^{-1}$ et une bande d'intensité forte avec l'énergie $\approx 39256,7259 \text{Cm}^{-1}$. Les états excités S_1 ($E=305110 \text{Cm}^{-1}$, $f=0.0395$), S_2 ($E=314890. \text{Cm}^{-1}$, $f=0.0444$), possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui est très faible, ils ont des caractères MLCT/LLCT. L'état excité S_{13} ($E=32820 \text{Cm}^{-1}$, $f=0.0395$), S_{14} ($E=39192. \text{Cm}^{-1}$, $f=0.058$), S_{15} ($E=39228 \text{Cm}^{-1}$, $f=0.0138$) et S_{16} ($E=39445 \text{Cm}^{-1}$, $f=0.1567$) est responsable de l'apparition de la deuxième bande. L'état S_{16} possède la plus grande force d'oscillateur.

III.1.3.b : Résultats obtenus avec PBE0 et LC-PBE :

Nous avons étudié les 80 états existés les plus bas de complexe $[(\text{pCpz})_2\text{Ir}]$, les calculs ont été effectués avec les mêmes bases et le même pseudo potentielle utilisés dans les calculés d'optimisation de géométrie.

❖ b-1) Spectre TD-DFT/ PBE0 :

Tab3.8 : les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe $[(\text{pCpz})_2\text{Ir}]$ et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/PBE0

Etat	E/Cm^{-1}	λ/nm	$f > 0.01$	Caractère	
S_1	26613	376	0.0187	HOMO->LUMO(89%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S_2	27274	367	0.034	HOMO->L+1 (87%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S_4	31442	318	0.037	H-1->LUMO (62%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S_5	31650	316	0.0415	HOMO->L+3 (60%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S_7	32233	310	0.0306	H-1->L+2 (29%) H-1->L+1 (26%) HOMO->L+4 (12%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S_8	32952	303	0.0101	H-2->LUMO (19%) HOMO->L+4 (19%) H-3->LUMO (16%) H-1->L+1 (16%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S_9	33737	296	0.0331	H-4->LUMO (34%)	<i>LLCT/MLCT</i>

RESULTATS ET DISCUSSIONS

				H-3->L+1 (19%)	
S ₁₀	33766	296	0.0956	H-3->L+1 (20%) H-2->LUMO (16%) H-4->LUMO (16%) H-4->L+1 (11%) HOMO->L+4 (14%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₁	34103	293	0.0542	HOMO->L+4 (26%) H-4->LUMO (21%) H-2->LUMO (14%) H-3->LUMO (13%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₂	34374	291	0.0906	H-4->L+1 (26%) H-2->L+1 (18%) H-3->LUMO (15%) H-2->LUMO (10%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₅	35149	285	0.014	H-4->L+2 (33%) H-2->L+2 (22%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₆	35319	283	0.0114	HOMO->L+7 (39%) HOMO->L+5 (13%) H-3->LUMO (12%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₁₇	35582	281	0.0178	H-2->L+1 (28%) H-3->L+2 (11%) H-2->L+2 (13%)	<i>LLCT</i>
S ₂₀	35972	278	0.0252	H-5->L+1 (21%) H-5->LUMO (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₃	36391	275	0.0427	H-5->L+1 (17%) H-5->LUMO (13%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₄	36697	273	0.0148	H-1->L+3 (63%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₅	36947	271	0.0258	H-5->L+2 (29%) H-7->L+2 (17%)	<i>LLCT/MLCT</i>

RESULTATS ET DISCUSSIONS

				H-11->L+2 (13%)	
S ₂₆	37286	268	0.0221	H-7->LUMO (14%) H-6->L+1 (11%) H-1->L+4 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₂₇	37376	268	0.0797	H-6->LUMO (44%)	<i>LLCT</i>
S ₂₉	38004	263	0.0359	H-11->L+2 (29%) H-8->L+2 (16%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₃	38094	263	0.0244	H-3->L+3 (25%) H-4->L+3 (10%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₃₂	38551	259	0.0421	H-4->L+3 (19%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₃	39389	254	0.015	H-8->LUMO (70%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₃₇	39752	252	0.0209	HOMO->L+10 (19%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₃₉	39861	251	0.0154	H-1->L+4 (18%) H-6->L+2 (17%) H-4->L+4 (12%) H-8->L+1 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₄₂	40366	248	0.0251	H-4->L+3 (23%) H-2->L+3 (19%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₄₃	40457	247	0.0304	H-8->L+2 (12%) H-4->L+4 (14%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₄₅	40762	245	0.0219	H-8->L+2 (14%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₄₇	40874	245	0.0196	H-2->L+6 (17%) H-6->L+2 (11%)	<i>LLCT</i>
S ₅₀	41501	241	0.0373	H-7->L+3 (13%)	<i>LLCT</i>
S ₅₁	41631	240	0.0147	H-9->LUMO (29%) H-2->L+7 (13%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₅₃	41667	240	0.0137	H-9->LUMO (14%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₅₄	41758	239	0.0159	H-1->L+6 (61%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₅₇	42283	237	0.0108	H-4->L+7 (14%)	<i>LLCT/MLCT</i>

RESULTATS ET DISCUSSIONS

S ₆₀	42651	234	0.0032	H-4->L+5 (23%) H-2->L+5 (13%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₆₁	43080	232	0.0156	H-11->LUMO (40%)	<i>LLCT</i>
S ₆₂	43210	231	0.0114	H-4->L+7 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₆₅	43521	230	0.0105	H-4->L+7 (12%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₆₈	43793	228	0.0302	H-11->L+1 (39%)	<i>LLCT</i>
S ₇₀	44038	227	0.0162	H-4->L+6 (14%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₇₁	44092	227	0.0118	HOMO->L+9 (38%) HOMO->L+10 (11%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₇₃	44388	225	0.0101	H-5->L+4 (24%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₇₄	44640	224	0.0237	H-6->L+6 (11%)	<i>LLCT</i>
S ₇₅	44758	223	0.0483	H-10->L+1 (16%)	<i>LLCT</i>
S ₇₆	44802	223	0.061	H-8->L+3 (19%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₇₇	44907	223	0.02	H-5->L+5 (21%) H-8->L+3 (15%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₇₉	45126	222	0.0241	HOMO->L+11 (21%) H-4->L+8 (20%) H-2->L+8 (12%)	<i>LLCT/MLCT</i>
S ₈₀	45257	221	0.0891	HOMO->L+11 (17%) HOMO->L+12 (17%)	<i>LLCT/MLCT</i>

RESULTATS ET DISCUSSIONS

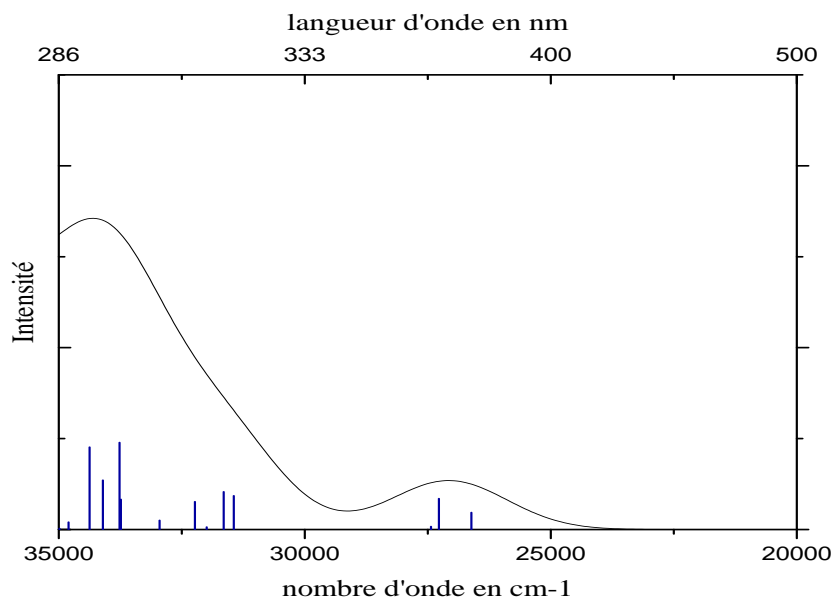


Fig.3.6 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe $[(pCpz)_2Ir]$ (en noir) et les transitions verticales (en bleu) obtenus au niveau TD-DFT/PBE0.

Le spectre d'absorption électronique du complexe $[(pCpz)_2Ir]$ a été étudié entre ≈ 286 nm et 370 nm (**Fig.3.6**). Le spectre calculé avec PBE0 commence à ≈ 438 nm .Donc avec une différence de 73nm avec le spectre expérimental. Le spectre contient deux bandes relativement intenses. On a deux bandes principales, une bande d'intensité faible avec l'énergie $\approx 27065,6635\text{Cm}^{-1}$ et une bande d'intensité forte avec l'énergie $\approx 34274,9658\text{Cm}^{-1}$, les états excités $S_1(E=26613\text{Cm}^{-1}, f=0.0187)$, $S_2(E=27274\text{Cm}^{-1}, f=0.0187)$, $S_3(E=27433\text{Cm}^{-1}, f=0.0033)$ possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui est très faible, ils ont des caractères MLCT/LLCT. L'état excité $S_9 (E=34103\text{Cm}^{-1}, f=0.0542)$. $S_{10}(E=34374\text{Cm}^{-1}, f=0.0906)$, $S_{12}(E=33766 \text{Cm}^{-1}, f=0.0956)$ et $S_{13}(E=33737\text{Cm}^{-1}, f=0.0331)$ est responsable de l'apparition de la deuxième bande fort. . L'état S_{12} possède la plus grande force d'oscillateur.

❖ b-2) Spectre TD-DFT/LC- PBE0 :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tab3.9: les énergies des transitions verticales (Cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe [(pCpz)2Ir] et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau TD-DFT/LC-PBE0

<i>Etat</i>	<i>E/cm-1</i>	<i>λ/nm</i>	<i>f_f>0.01</i>	<i>Caractère</i>	
S ₁	33369	300	0.0412	HOMO->LUMO (89%)	LLTC/MLTC
S ₂	34479	290	0.0532	HOMO->L+1 (87%)	LLTC/MLTC
S ₄	36948	271	0.0109	H-1->LUMO (62%) HOMO->L+3 (10%)	LLTC/MLTC
S ₅	37277	268	0.135	HOMO->L+3 (60%)	LLTC/MLTC
S ₇	37691	265	0.015	H-1->L+2 (29%) H-1->L+1 (26%) HOMO->L+4 (12%)	LLTC/MLTC
S ₈	38576	259	0.0256	H-2->LUMO (19%) HOMO->L+4 (19%) H-3->LUMO (16%) H-1->L+1 (16%)	LLTC/MLTC
S ₁₀	39154	255	0.0608	H-3->L+1 (20%) H-4->LUMO (16%) H-2->LUMO (16%) HOMO->L+4 (14%) H-4->L+1 (11%)	LLTC/MLTC
S ₁₁	39443	254	0.058	HOMO->L+4 (26%) H-4->LUMO (21%) H-2->LUMO (14%) H-3->LUMO (13%)	LLTC/MLTC
S ₁	40141	249	0.0199	H-4->L+1 (26%) H-2->L+1 (18%) H-3->LUMO (15%)	LLTC/MLTC

RESULTATS ET DISCUSSIONS

S ₁₅	40513	247	0.0227	H-4->L+2 (33%) H-2->L+2 (22%)	LLTC/MLTC
S ₁₇	41279	242	0.077	H-2->L+1 (28%) H-2->L+2 (13%) H-3->L+2 (11%)	LLTC/MLTC
S ₂₀	42050	238	0.0224	H-5->L+1 (21%) H-5->LUMO (11%)	LLTC/MLTC
S ₂₃	42302	236	0.0785	H-5->LUMO (13%) H-5->L+1 (17%)	LLTC/MLTC
S ₂₄	42547	235	0.2203	H-1->L+3 (63%)	LLTC/MLTC
S ₂₅	43338	231	0.0322	H-5->L+2 (29%) H-7->L+2 (17%) H-11->L+2 (13%)	LLTC/MLTC
S ₂₆	43734	229	0.0306	H-7->LUMO (14%) H-6->L+1 (11%) H-1->L+4 (11%)	LLTC/MLTC
S ₂₇	43932	228	0.1255	H-6->LUMO (44%)	LLTC
S ₂₉	44798	223	0.1371	H-11->L+2 (29%) H-8->L+2 (16%)	LLTC/MLTC
S ₃₀	45636	219	0.0266	H-3->L+3 (25%)	LLTC/MLTC
S ₃₂	45770	218	0.0652	H-4->L+3 (19%)	LLTC/MLTC
S ₃₄	46205	216	0.0341	H-8->LUMO (70%)	LLTC/MLTC
S ₃₇	46633	214	0.035	HOMO->L+10 (19%) H-8->LUMO (10%)	LLTC/MLTC
S ₃₉	46995	213	0.034	H-1->L+4 (18%) H-6->L+2 (17%) H-4->L+4 (12%)	LLTC/MLTC

RESULTATS ET DISCUSSIONS

				H-8->L+1 (11%) H-7->L+2 (10%)	
S ₄₂	47156	212	0.03	H-4->L+3 (23%) H-2->L+3 (19%) H-3->L+3 (10%)	LLTC/MLTC
S ₄₃	47690	210	0.0866	H-4->L+4 (14%) H-8->L+2 (12%)	LLTC/MLTC
S ₄₅	48234	207	0.0698	H-8->L+2 (14%)	LLTC/MLTC
S ₄₇	48485	206	0.1709	H-2->L+6 (17%) H-6->L+2 (11%) H-7->L+2 (10%)	LLTC/MLTC
S ₅₀	49031	204	0.2426	H-1->L+8 (18%) H-7->L+3 (13%)	LLTC/MLTC
S ₅₁	50186	199	0.4258	H-9->LUMO (29%) H-2->L+7 (13%)	LLTC/MLTC
S ₅₃	50941	196	0.0885	H-9->LUMO (14%)	LLTC/MLTC
S ₅₄	51186	195	0.06	H-1->L+6 (61%) H-3->L+6 (10%)	LLTC/MLTC
S ₅₇	51494	194	0.0848	H-4->L+7 (14%) H-6->L+4 (10%)	LLTC/MLTC
S ₆₂	52128	192	0.0438	H-4->L+7 (11%) H-1->L+7 (11%) H-1->L+8 (10%)	LLTC/MLTC
S ₆₅	52629	190	0.081	H-2->L+5 (28%) H-4->L+7 (12%)	LLTC/MLTC
S ₆₈	52891	189	0.0153	H-11->L+1 (39%)	LLTC
S ₇₀	53174	188	0.0238	H-4->L+6 (14%)	LLTC/MLTC

RESULTATS ET DISCUSSIONS

				H-4->L+8 (10%)	
S ₇	53460	187	0.0485	HOMO->L+9 (38%) HOMO->L+10 (11%) H-10->LUMO (10%)	LLTC/MLTC
S ₇₃	53882	186	0.0324	H-5->L+4 (24%)	LLTC/MLTC
S ₇₄	53978	185	0.0575	H-6->L+6 (11%) H-5->L+4 (10%)	LLTC/MLTC
S ₇₅	54140	185	0.0193	H-10->L+1 (16%)	LLTC
S ₇₆	54691	183	0.0656	H-8->L+3 (19%) H-5->L+8 (12%)	LLTC/MLTC
S ₇₇	54961	182	0.1042	H-5->L+5 (21%) H-8->L+3 (15%)	LLTC/MLTC
S ₇₉	55098	181	0.0246	HOMO->L+11 (21%) H-4->L+8 (20%) H-2->L+8 (12%)	LLTC/MLTC

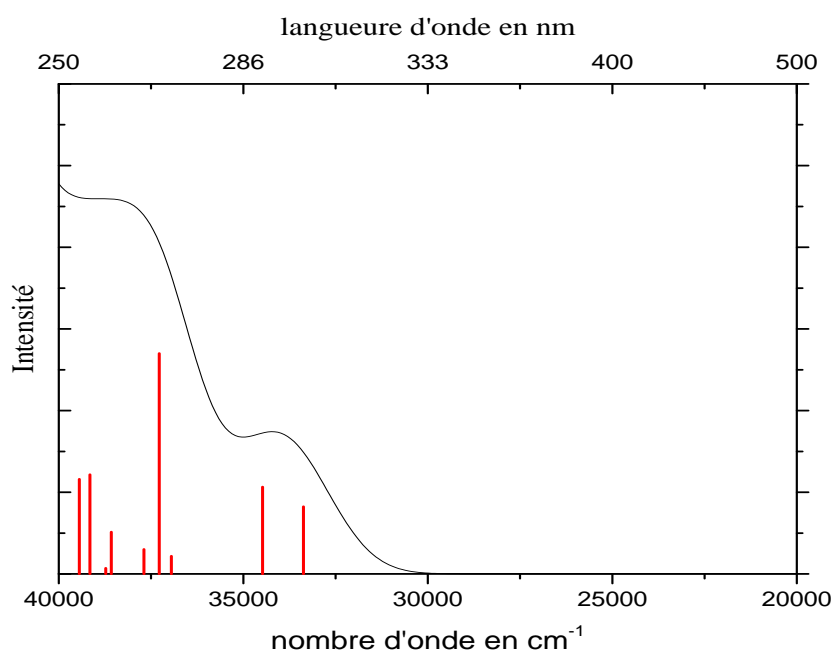


Fig.3.7 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [(pCpz)₂Ir] obtenu au niveau TD-DFT/LC-PBE0.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le spectre d'absorption électronique du complexe $[(pCpz)_2Ir]$ a été étudié entre ≈ 250 nm et 340 nm (**Fig.3.7**). Le spectre calculé avec LC-PBE0 commence à ≈ 340 nm .Donc avec différence de 10nm avec le spectre expérimental. Le spectre contient deux bandes relativement intenses. On a deux bandes principales, une bande d'intensité faible avec l'énergie $\approx 33848,6092\text{cm}^{-1}$ et une bande d'intensité forte avec l'énergie $\approx 37824,8974\text{cm}^{-1}$, les états excités $S_1(E=33369\text{cm}^{-1}, f=0.0412)$, $S_2(E=34479\text{cm}^{-1}, f=0.0532)$, possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1^{ère} bande qui est très faible, ils ont des caractères MLCT/LLCT. L'état excité $S_4(E=36948\text{cm}^{-1}, f=0.0109)$, $S_5(E=34374\text{cm}^{-1}, f=0.135)$ et $S_7(E=37691\text{cm}^{-1}, f=0.015)$ est responsable de l'apparition de la deuxième bande la bande fort possède la plus grande.

III.4. Etude comparative entre les fonctionnelles

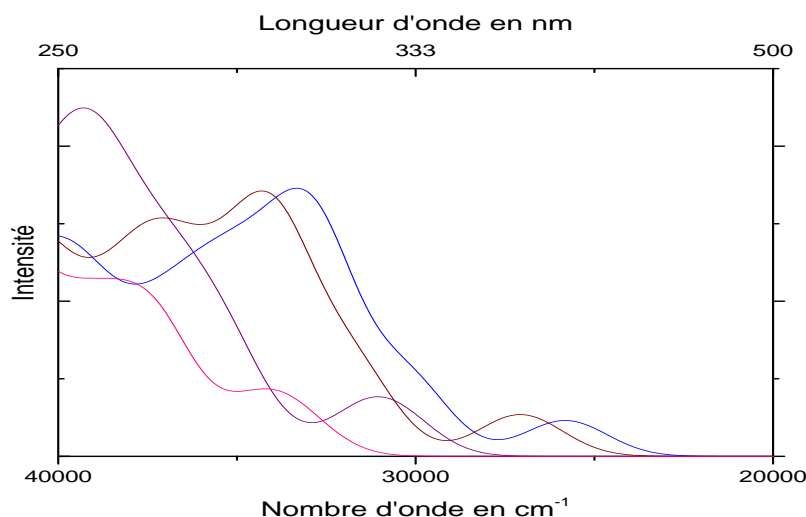


Fig 3.8 : spectre théorique d'absorption électronique du complexe $[(pCpz)_2Ir]$ obtenu au niveau TD-DFT avec les fonctionnelles B3LYP (bleu), PBE0 (marans), CAM-B3LYP(violet) et LC-PBE0(rose)

Les spectres d'absorption calculés avec les fonctionnelles B3LYP et PBE0 décalent le spectre expérimentale vers le rouge avec une valeur du $(\Delta E=3,878)$, $(\Delta E=4,233)$ respectivement. Les spectres d'absorption calculés avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et LC-PBE0 décalent le spectre expérimentale vers le bleu avec une valeur du $(\Delta E=6,481)$, $(\Delta E=8,63)$ respectivement. La fonctionnelle qui donne la plus petite valeur du gap énergétique donne la plus faible énergie de la transition. L'ordre croissant du gap énergétique est :

$$\mathbf{B3LYP < PBE0 < CAM-B3LYP < LC-PBE0}$$

Conclusion

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singulets les plus bas du complexe $(pCpz)_2Ir(acac)$. Nous avons utilisé la méthode DFT avec les quatre fonctionnels hybrides B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP et LC-PBE0. Les calculs des optimisations de géométrie donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Notamment les résultats obtenus avec la fonctionnelle LC-PBE0. Nous avons déterminé la nature des orbitales frontières du complexe avec les quatre fonctionnelles. Les orbitales occupées sont généralement délocalisées sur les ligands et centrées sur le métal. Les orbitales inoccupées sont globalement délocalisées sur les ligands. Les états excités singulets calculés avec les quatre fonctionnelles possèdent un caractère mixte entre le caractère de transfert de charge centré sur le métal (MLCT) et le caractère de transfert de charge entre ligands (LLCT) avec des coefficients différents. Les spectres obtenus théoriquement possèdent la même allure que le spectre expérimental. Les spectres obtenus avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et LC-PBE0 sont décalé vers le rouge tandis que les spectres obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et PBE0 sont décalés vers le bleu. La bande faible observée expérimentalement (400 nm) a été assignée à un état de transfert de charge mixte MLCT/LLCT. Tandis que la bande intense a été assignée un état de transfert de charge LLCT pur.

Comme perspectives nous envisageons étudier les états excité triplets les plus bas et leur éclatement lorsque on introduit le couplage spin-orbite. L'inclusion de l'effet des vibrations est aussi très importante.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singulets les plus bas du complexe $(pCpz)_2Ir(acac)$. Nous avons utilisé la méthode DFT avec les quatre fonctionnels hybrides B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP et LC-PBE0. Les calculs des optimisations de géométrie donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux.). Les expérimentateurs ont étudié le spectre d'absorption de ce complexe dans l'UV-visible. L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, orbitales et le spectre d'absorption électronique de ce complexe afin d'interpréter mieux les résultats expérimentaux.

Abstract

The main objective of this work is the theoretical study of the lowest singlet excited states of the complex $(PCPZ)_2Ir(Acta)$. We used the DFT method with the four functional hybrids b3lyp, PBE0, Cam-B3LYP and LC-PBE0. Calculations of geometry optimizations generally yield satisfactory results and close to experimental results.). The experimenters studied the absorption spectrum of this complex in UV-visible. The objective of our work is to study theoretically the structural properties, orbitales and the electron absorption spectrum of this complex in order to better interpret the experimental results