

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA  
FACULTE DES SCIENCES**



# **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

# **MASTER**

**Spécialité : PHYSIQUE**

**Option : Physique des Rayonnements**

Par

**M<sup>elle</sup> Yousfi Aicha**

Sur le thème

***Etude théorique des propriétés géométriques, orbitales des spectres d'absorption de quelques composés organométalliques***

Soutenu le 11/06/2018 devant le jury composé de :

<b>Haddad boumediene</b>	<b>M.C.A</b>	<b>U. Saida</b>	<b>Président</b>
<b>Brahim Houari</b>	<b>M.C.A</b>	<b>U. Saida</b>	<b>Encadrant</b>
<b>Yahia cheriffatima</b>	<b>M. A. A</b>	<b>U. Saida</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>El Keurti Mohammed</b>	<b>Pr</b>	<b>U. Saida</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire 2017 - 2018**

# REMERCIEMENT

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

*je tiens remercier mon encadrant Houari Brahim pour le temps qu'il consacré et pour les précieuses information qu'il ma prodiguées avec intérêt et compréhension*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail*

*Je remercie sincèrement tous mes enseignants durant les cinq années d'étude Leurs aides, leurs conseils, et leurs disponibilités ont été pour moi un point fort dans la réussite de mon travail.*

*Je tiens remercier ma famille pour son soutien aussi morale qui financier et pour son sacrifice*

# *Dédicace*

*Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé pour  
mon avenir :*

*A mon adorable maman « FATIMA » pour tous les efforts qu'elle a  
fournis pour devenir ce que j'en suis. Merci pour m'avoir donné  
cette force de réussir et de toujours aller au bout de ce qu'on  
Entrepren.*

*A mon chère père « Ahmed » qui m'a soutenu et a été toujours à mes  
côtés et m'a permis d'arriver où j'en suis aujourd'hui. C'est son  
soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la réussite.*

*A mes sœurs et mes frères, toutes leurs pousses, Mahmoud, Zineb et  
Zoubir*

*A tout mes collègues de promotion*

*A tout la famille Yousfi et Taïbi*



**AICHA**

---

# Table de matière

## CHAPITRE 1 : LA METHODOLOGIE

Introduction Générale .....	1
1.1 Equation de shoidinger .....	3
1-2.1 Approximation de Born –Oppenheimer .....	4
1-2.2 Approximation spin-orbitale .....	4
1-2.3 Approximation de Hartree Fock .....	5
1-2.4 Approximation (LCAO) et les équations de Hartree Fock –Rothann .....	6
1-2.5 Les méthodes post Hartree Fock .....	7
1-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....	8
1-3.1 La densité électronique .....	8
1-3.2 Théorème de Hohenberg et Kohn .....	8
1-3.3 Les équations de Kohn-Sham .....	9
1-4 La fonctionnelle d'échange –corrélacion .....	11
1-4.1 Approximation de la densité (LDA) .....	11
1-4.2 Approximation du gradient généralisé(GGA) .....	13
1-5 Nomenclature de basses usuelles .....	13
1-6 Fonctionnelle hybride .....	15
1-7 Pseudo potentiel atomique .....	16
1-8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant de temps TD DFT .....	18

## CHAPITRE 2 : Généralité sur la spectroscopie électronique et les complexes des métaux de transition

Introduction .....	21
Définition .....	21
2-1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible .....	21
2-2 Domaine spectrale .....	22
2-3 Principe .....	22
2-4 Loi d'absorption de la lumière loi de Beer-Lambert .....	23
2-5 Présentation d'un spectre .....	24
2-5.1 {Les abscisses -Les ordonnées-Spectre de raie /spectre de bande} .....	24
2-6 Les types de transition électronique .....	25
2-7 Les mécanismes de transfert de l'état excité .....	27
2-8 Les états excités centrés .....	27
2-9 Les états excités de transfert de charge .....	28
2-9.1 La charge est transférée entre le métal et le ligand .....	29
2-9.2 La charge est transférée entre les ligands .....	29
2-10 Règles de sélections .....	30
2-11 Intensité des bandes d'absorption .....	30
2-11.1 Force oscillateur .....	30
2-11.2 Bande d'absorption .....	31
2-11.3 Allure de spectre .....	32

## CHAPITRE 3 : Résultats et discussion

1 Etude géométrique .....	34
2 Etude orbitale .....	37
3 Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT .....	40
3-1 Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> ppy) <sub>2</sub> picolinate].....	40
3-2 Etude TD-DFT/B3LYP .....	41
3-3 Etude TD-DFT / mPW1PW91.....	46

## Table de matière

---

3-4	Etude comparative entre les fonctionnelles et le spectre expérimentale .....	51
	Conclusion Générale .....	52
	Bibliographie.....	53
	Liste des tableaux .....	IV
	Liste des figures .....	V
	Liste des abréviations .....	VI

## *Liste des tableaux*

Tableau 1 : Les paramètres géométriques calculés et expérimentaux de [Ir (5-NO <sub>2</sub> ppy)2picolinate] (Les distances en Å, les angles en degré°).....	34
Tableau 2 : Les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle B3LYP du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy)2picolinate].....	37
Tableau 3 : Les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs de la fonctionnelle mPW1PW91 du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate].....	39
Tableau 4 : Les énergies (cm <sup>-1</sup> et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate] et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.....	42
Tableau 5 : Les énergies (cm <sup>-1</sup> et nm) des états excités singulets les plus bas du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate] et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/mPW1PW91.....	46

**Liste des figures**

Figure 1 : Approximation d'une fonction de Slater par une deux et trois gaussiennes.....	14
Figure 2 : le spectre électromagnétique.....	22
Figure 3 : une lumière monochromatique traversant une solution absorbante.....	23
Figure 4 : Schémas des orbitales moléculaires qui sont pertinentes pour la spectroscopie électronique UV.....	25
Figure 5 : Schémas des transitions électroniques UV permises.....	26
Figure 6 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.....	28
Figure 7 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur.....	28
Figure 8 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.....	29
Figure 9 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.....	30
Figure 10 : la structure de complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate].....	36
Figure 11 : les iso surface des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate] obtenue avec la méthode B3LYP.....	38
Figure 12 : les iso surface des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate] obtenue avec la méthode mPW1PW91.....	40
Figure 13 : Le spectre UV-vis expérimental du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate].....	41
Figure 14 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) <sub>2pic</sub> ] (en rouge) et les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau TD-DFT/B3LYPE .....	46
Figure 15 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy) 2picolinate] (en bleu) et les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau TD-DFT/MPW1PW91.....	50
Figure 16 : spectre théorique d'absorption électronique du complexe [ Ir (5-NO <sub>2</sub> -ppy)2picolinate] obtenu au niveau TD-DFT avec les fonctionnelles B3LYP (rouge)mPW1PW91 (bleu)et le spectre expérimentale ( noir).....	51



### Liste des abréviations :

AO	Atomic Orbitals
B3LYP	Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr
DFT	Density Functional Theory
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic orbitals
LDA	Local Density Approximation
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfer
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
MC	Metal Centered
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MO	Molecular Orbital
PCM	Polarizable Continuum Model
TD-DFT	Time Dependant DFT ou
DFT	Dépendante du temps
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

# Introduction générale

La photochimie se définit généralement comme l'étude des molécules, de leurs comportements et propriétés sous l'influence d'une irradiation lumineuse. 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 de photochimiste. Les couches d du métal, ainsi que les orbitales moléculaires inoccupées basses en énergie des ligands ( $\pi$ ) des complexes de métaux de transition, conduisent à des états excités à des transitions électroniques de nature très variées (centrée sur le métal, à transfert de charge métal vers ligand, à transfert de charge ligand vers métal, à transfert de charge ligand vers ligand ou encore intra-ligand). L'expérimentateur Jia-Xinxu et ces collaborateurs ont synthétisé et caractérisé le complexe d'iridium cyclométalant contenant **L** avec des ligands secondaires bidentés  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{picolate}]$  (**2**) avec (pic = acide picolinique), et **L** = 5-nitro-2-(3', 5'-di (trifluorométhyl) phényle pyridine), ils ont étudié aussi la photoluminescence (PL) du complexe (**2**) dans la solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[1]</sup>Le spectre montre des maxima d'émission à 558 et 560 nm, correspondant à l'émission de lumière jaune. L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés géométriques et orbitales et les spectres d'absorption électronique du complexe  $[\text{Ir}(5\text{-NO}_2\text{-ppy})_2\text{picolate}]$  synthétisé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps (DFT) et dépendant du temps (TD-DFT). Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux.

## Plan manuscrit

Dans le premier chapitre on présente les méthodes "ab initio" et les approximations les plus utilisées en chimie quantique, qui sont devenus aujourd'hui un outil de base pour les calculs des propriétés structurales, électroniques et optique des systèmes les plus complexes. Dans le deuxième chapitre on présente des définitions générales sur la spectroscopie électronique et sur les complexes des métaux de transition. Dans le troisième chapitre on discute le résultat, on les compare avec le résultat expérimental

## Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn[2].

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de  $3N$  variables ( $N$  est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono corps

### 1-1/Equation de Schrödinger :

En chimie quantique, un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  donnée par l'équation de Schrödinger [3]

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Où  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{r}$  représentent respectivement l'ensemble des coordonnées des noyaux et des électrons,  $\mathbf{E}$  est l'énergie totale du système et  $\mathbf{H}$  l'hamiltonien total non-relativiste indépendant du temps du système. La fonction d'onde  $\Psi$  dépend de toutes les particules de cristal.

L' hamiltonien total non-relativiste se décompose de la façon suivante :

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Avec

$$T_N(\mathbf{R}) = - \sum_k \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 \text{Energie cinétique de noyaux}$$

$$T_e(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \text{Energie cinétique des électrons}$$

$$V_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \text{Potentiel d'interaction noyau- noyau}$$

$$V_{Ne}(R, r) = \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{d_{ik}} \text{Potentiel d'interaction noyau- électron}$$

$$V_{ee}(r) = \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{R_{kl}} \text{Potentiel d'interaction électron - électron}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

## 1-2-1/ Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] a été avancée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer. Elle consiste à séparer les mouvements des noyaux et ceux des électrons. Elle se base sur le fait que la masse du noyau est beaucoup plus grande que celle d'un électron ( $m_p/m_e \approx 1836$ ), alors que les forces agissant sur ces particules sont du même ordre. Les électrons vont donc s'adapter instantanément à tout changement de positions des noyaux. Les mouvements de chaque particule pourront ainsi être étudiés séparément.

L'approximation de Born-Oppenheimer nous amène à chercher des solutions (approchées) de l'hamiltonien électronique (en unités atomiques) :

$$H_{el} = \sum_i \frac{1}{2} \Delta(i) - \sum_{i,k} \frac{Z_K}{r_{ik}} + \sum_{ki} \frac{1}{r_{ij}} = \sum H(i) + \sum H(i, j) \quad (1.3)$$

Ou:  $H_{el}$  l'hamiltonien électronique pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse  $m_e$ , et N noyaux.

## 1-2-2/ Approximation spin-orbitale :

L'hamiltonien électronique fait intervenir la répulsion électronique entre les électrons. Ce terme empêche la séparation de la fonction d'onde à n électrons en n fonctions mono électroniques et des approximations supplémentaires sont donc nécessaires sur la fonction d'onde multiélectronique. Comme un produit de n orbitales spatiales à un électron ( $\Phi$ ) (produit Hartree).

$$\Psi_{el} = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \dots \Phi_n(r_n) \quad (1.4)$$

Cette approximation est valable lorsque les interactions entre les électrons sont supposées nulles (hypothèse des particules indépendantes).

La fonction d'onde développée dans l'équation (1.4) n'a cependant pas de terme décrivant le spin, car celui-ci est absent dans l'expression de l'hamiltonien électronique. Donc pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit être introduite, celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Dans le cadre de l'approximation orbitale, un électron est représenté par une fonction d'onde spin-orbitale  $\Phi(r)$ , produit d'une fonction d'onde spatiale  $\chi(r)$  et d'une fonction d'onde de spin  $\sigma(s)$ .

$$\Phi(r,s) = \chi(r)\sigma(s). \quad (1.5)$$

Avec  $\sigma(s) = \alpha(s)$  ou  $\beta(s)$  et  $r$  représente les coordonnées d'espace.

La fonction d'onde ainsi obtenue (éq. 1.5) ne satisfait plus le principe d'exclusion de Pauli, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons; cette fonction doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées (spatiales  $r$  et de spin  $s$ ) de deux électrons quelconques.

### 1-2-3/Approximation de Hartree-Fock

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [5] considère que le mouvement des électrons est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ de  $M$  noyaux et celui généré par les autres  $N-1$  électrons.

La fonction d'onde à  $N$  électrons  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron  $\psi_i(r_i)$ :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (1.6)$$

Une solution à  $H\Psi = E\Psi$  est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité :

$$\delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad (1.7)$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (1.8)$$

Où  $V_{ext}$  est le potentiel du aux noyaux et  $\Phi$  le champ moyen représentant l'interaction Coulombienne avec les autres électrons donnés par l'équation de Poisson

$$\nabla^2\Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\Psi_j|^2 \quad (1.9)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le Mouvement des électrons est supposé non corrélé. Ceci a deux conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération.

## 1-2-4/Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock-Roothaan

L'approximation LCAO (Linear Combinaison Atomic Orbital) proposée par Mulliken [6] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques  $\Phi_\mu$  qui constituera la base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires  $\Psi_i$  (seule la partie spatiale du spin orbital est considérée).

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \Phi_\mu \quad (1.10)$$

Où  $c_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires et  $\phi_\mu$  est l'ensemble d'orbitales atomiques servant comme base pour le développement de l'orbitale moléculaire  $i$  ( $r$ ).

Les équations de Hall-Roothaan sont exprimées sous la forme matricielle suivante :

$$FC=SC\varepsilon \quad (1.11)$$

Où (C) est la matrice des coefficients du développement et  $\varepsilon$  est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale.

F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu F \phi_\nu d\tau \quad (1.12)$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu \phi_\nu d\tau \quad (1.13)$$

L'équation (1.11) est résolue d'une manière analogue à celle utilisée dans les équations HF. Un premier essai est fait en prenant une valeur pour les coefficients. La matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

### 1-2-5/Les méthodes post Hartree-Fock

Dans la théorie Hartree, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est  $E_{HF}$ , c'est la limite Hartree-Fock. Or cette théorie est approximative car elle néglige l'énergie de corrélation des électrons. Donc, il est important de rappeler que les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées.

La contribution de cette interaction interélectronique d'origine quantique à l'énergie totale est faible, mais son calcul devient capital dans beaucoup de cas où les différences énergétiques entre états sont faibles.

D'après Löwdon l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte du système [7]:

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{exa} \quad (1.14)$$

Toutes les méthodes post Hartree-Fock sont basées sur un premier calcul HF, celui-ci permet d'obtenir la fonction d'onde qualitative qui peut ensuite être améliorée. Parmi ces méthodes on distingue :

- Méthode de perturbation Moller-Plesset[8] aux différents ordres (**MP2, MP3, MP4 et MP6**).
- Méthode de configuration-interaction (**CI**) [9].
- Méthode Coupled-Cluster (**CC**) [10].

### 1-3/La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (DensityFunctional Theory) constitue actuellement l'une des approches les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

La DFT trouve ces origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg, Kohn et Sham[11, 12] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode DFT.

### 1-3-1/La Densité Electronique

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

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} (1.15)$$

$\rho(\mathbf{r})$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\mathbf{r}$  défini par  $\mathbf{r}$ . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes

### 1-3-2/Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[13]:

#### 1-3-2-a Théorème 1 :

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E = E[\rho(r)] (1.16)$$



### 1-3-2-b Théorème 2 :

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.17)$$

$\rho_0$  la densité de l'état fondamental

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext} \rho(r) dr + F(\rho) \quad (1.18)$$

Où  $V_{ext}$  représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho(r)]$ .

### 1-3-3/ Les équations de Kohn-Sham.

Kohn et Sham[14] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.19)$$

Où :

$T_0$  : est l'énergie cinétique du système sans interaction

$V_H$  : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

$V_{XC}$  : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

$V_{ext}$  : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux

Entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.20)$$

Où

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (1.21)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales Occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.22)$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière Auto-cohérente, l'ensemble des équations (1.22), appelées équations de Kohn et Sham. La Somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  constitue un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

### 1-4/La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans le formalisme de Kohn et Sham est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}(\mathbf{r})$ . Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

En général, les effets dus aux interactions entre les électrons peuvent être classés en trois catégories (l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique). L'effet d'échange, appelé aussi la corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, le principe de Pauli dit que la probabilité de trouver deux électrons de même spin dans le même endroit est nulle. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

-La corrélation de Coulomb provient de la charge de l'électron et précisément de la répulsion électrostatique entre les électrons en  $1/|r-r'|$ . Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, la corrélation de Coulomb ne dépend pas de spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### 1-4.1/ Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale (Local Density Approximation LDA) découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $r$ .
- La densité  $\rho(r)$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $r$ .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (1.23)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(r)$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)}$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de Dirac-Fermi définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = 0.4581/r_s \quad (1.24)$$

Avec  $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$  Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly* et *Alder* [15], et a été donnée par *Perdew* et *Zunger* [16] par :

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} r_s > 1$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = -0.048 + 0.031 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s r_s$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [17], *Ceperly* et *Alder* [15], *Perdew* et *Zunger* [16], *Kohn* et *Sham* [14], *Hedin* et *Lundqvist* [18] et *Perdew* et *Wang* [19].

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (1.25)$$

### 1-4.2/Approximation du gradient généralisé (GGA)

On peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, elles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient. De manière plus générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.26)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (1.27)$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes.

### 1-5/Nomenclature de bases usuelles

La base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes Cette base est L'option par défaut dans le programme Gaussian. Elle est d'une qualité très médiocre pour des résultats quantitatifs, mais peut être utilisée pour obtenir rapidement les représentations des OM. Nous l'utiliserons aussi dans la suite pour des calculs modèles d'une interprétation aisée.

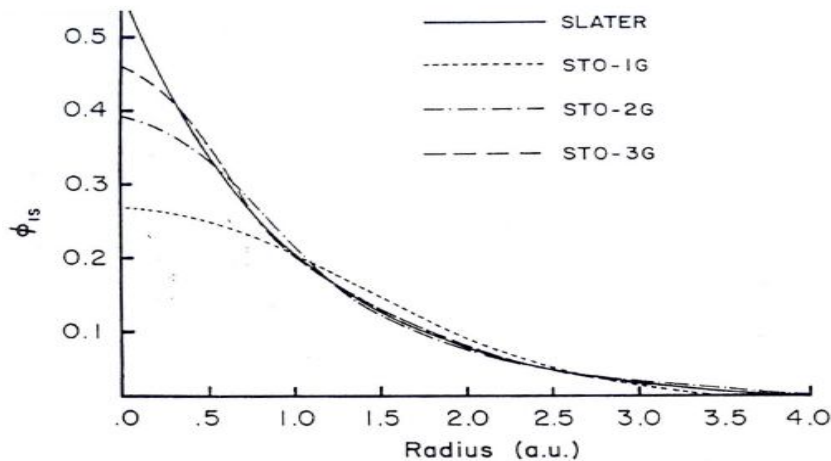


Figure 1 : Approximation d'une fonction de Slater par une deux et trois gaussiennes

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par

$$n-n'n''(++G(**))$$

$n$  : désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n'n''$  : indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$  (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses

$**$  (facultatif) désigne pour la première \* des fonctions  $d$  sur les atomes de la deuxième période et des fonction  $p$  sur H. Une notation équivalente est  $(...)G(d,p)$ .

Par exemple, la base très utilisée 6-31G\*\* comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale  $1s$ , un double ensemble de valence,  $2s$   $2p$  décrit par 3 gaussiennes et  $2s'$   $2p'$  décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation  $d$  ( $p$  sur les hydrogènes). Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

-Les atomes de la deuxième période comportent donc 14 fonctions de base, l'hydrogène 5. La base 6-311G\*\* possède une triple couche de valence.

-Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elles sont codées cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z :

- cc signifie corrélant consistant (voir plus loin le problème de la corrélation),
- PV pour Polarisation Valence
- XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta.

Les bases DZ et TZ sont usuellement utilisées sur des systèmes de l'ordre de 10 à 20 atomes. A titre indicatif, la base cc-PVTZ de l'oxygène comporte 30 orbitales dont 2 ensembles  $d$  et 1 ensemble  $f$  de polarisation.

Les bases 5Z et au-delà sont en pratique inutilisables sauf avec de très petits systèmes : la base 5Z de H comporte 55 fonctions, dont  $3d$ ,  $2f$ ,  $1g$ , sa base 6Z 91 fonctions avec  $5d$ ,  $3f$ ,  $2g$  et  $1h$

### 1-6/Fonctionnelle hybride

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle introduite en 1993 par Axel Becke, utilisé au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante.

Les fonctionnelles hybrides visent à corriger l'erreur de *self-interaction* (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans

Les quelles elles ne sont pas prises en compte. Ces deux dernières conduisent à une délocalisation électronique trop importante, La construction des fonctionnelles hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange ( $E_x$ ) est plus importante que celle de corrélation ( $E_c$ ), avec :  $E_c \approx 10\% E_x$  (l'énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}$ , est égale à  $E_x + E_c$ ).

La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode HF à une sous-estimation, alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange Hf [21]. La première fonctionnelle hybride proposée en se basant sur ces considérations est la fonctionnelle *HH* (pour half and half) [20], avec :

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_x^{HF} + E_c^{DFT}) \quad (1.28)$$

Où  $E_c^{DFT}$  indique l'énergie de corrélation obtenue par une fonctionnelle « classique » de la DFT Peu de temps après avoir proposé la fonctionnelle hybride HH, A. Becke, dans son article (DensityFunctionalthermochemistry)

(The rôle of exact échange) [21]- l'article plus cité de en 2004 [22] la littérature scientifique en chimie et figurant dans les 10 premiers de 1999 à 2005 [23]- propose une fonctionnelle hybride paramétrée contenant des éléments de fonctionnelles « classiques », dont l'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_z^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (1.29)$$

Dans cette expression

$E_{XC}^{LSDA}$  est l'approximation de densité de spin locale (LSDA) dont la partie de corrélation est celle proposée par J.P. Perdew et Y. Wang,[24]

- $E_x^{exact}$  l'énergie d'échange exact,

- $E_X^{B88}$  la correction de gradient pour l'échange à la LSDA proposée par A. Becke en 1988 [25]

-  $E_c^{PW91}$  la correction de gradient pour la corrélation de J.P. Perdew et Y. Wang de 1991.

-Les paramètres  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_z$  ont ajustés sur la base G1 [26] par une méthode des moindres

Carrés. Leurs valeurs sont, respectivement de 0,20, 0,72 et 0,81. Cette fonctionnelle hybride,

nommée B3PW91, permet d'améliorer les résultats obtenus dans le test G2 par rapport à la

fonctionnelle hybride HH.

### 1-7/Le Pseudopotentiel

Réaliser des calculs sur des grands systèmes en prenant en compte tous les électrons (dite approche tous-électrons) est très coûteux en terme de temps de calcul. En outre, les systèmes que nous cherchons à étudier dans le cadre des réactions de transmétallation incluent au minimum deux

métaux de transition (voire plus dans certains systèmes), dont au moins un est un atome de cuivre contenant 29 électrons. Le problème des électrons de cœur devient donc essentiel quand le nombre de centres métalliques augmente. Dans une approche tous-électrons, c'est la bonne description de la structure électronique du cœur qui allonge le temps de calcul. De plus, si ce système contient des atomes lourds, des effets relativistes apparaissent à cause des vitesses moyennes que peuvent atteindre les électrons internes, ce qui nécessite un traitement à quatre-composantes (ou éventuellement deux-composantes) qui rend le calcul tous-électrons



encore plus coûteux. L'utilisation d'un pseudo potentiel était donc inévitable pour notre travail.

Le pseudo potentiel [27, 28] consiste à remplacer les états de cœur durant les calculs de la structure électronique par un potentiel effectif, déterminé de telle sorte que les couches de valence soient aussi proches que possible de ce que produirait un calcul incluant tous les électrons prenant en compte les principaux termes relativistes [29]

Il existe deux grandes classes de pseudo potentiels : les pseudo potentiels dit "Shape-consistent" [30, 31] et les pseudo potentiels dit "Energy-consistent" [32, 33]. La première classe est basée sur les propriétés orbitales d'un modèle de particule indépendante, telles que les formes et les énergies des orbitales, qui sont dérivées de telle sorte que les pseudo-orbitales constituent à priori une solution du modèle Hamiltonien de valence.

Dans la seconde catégorie, le potentiel effectif est ajusté par rapport à des observables de mécanique quantique, telles que les énergies d'excitations atomiques et les énergies d'ionisation. L'utilisation d'observables rend cette méthode adaptée pour la génération de pseudo potentiels empiriques, ce qui n'est pas le cas de la classe précédente.

Il est donc possible de définir des pseudo potentiels scalaires, à deux ou à quatre composantes. La construction d'un pseudo potentiel est relative à un environnement électronique appelé état de référence et sa transférabilité à d'autres environnements électroniques peut poser des problèmes. A travers les différentes façons utilisées pour surmonter les difficultés inhérentes à la transférabilité et les choix des états références,

les deux grandes classes de pseudo potentiels citées plus haut se scindent en différentes familles. Dans la catégorie des pseudo potentiels dit "Shape-consistent", la grande famille de pseudo potentiels les plus couramment utilisés est la famille Los-Alamos qui regroupe les pseudo potentiels LANL1DZ et LANL2DZ. Dans la catégorie "Energy-consistent", on retrouve la famille de pseudo potentiels Stuttgart-Dresden, notés SDD.

### 1-8/Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(r_i, t) = H \varphi_i^{KS}(r_i, t) = \left( \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](r, t) \right) \varphi_i^{KS}(r, t) \quad (1.30)$$

$$\rho(r_1, t) = |\varphi_i^{KS}(r, t)|^2 \quad (1.31)$$

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

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1, t) \rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{xt}(r_1, t) \quad (1.32)$$

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

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

$$\delta\rho(r_1, \omega) + \int \chi(r, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (1.33)$$

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

$$\chi_s(r_1, r_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\phi_i(r_1) \phi_j^*(r_1) \phi_i(r_2) \phi_j^*(r_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (1.34)$$

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

- le terme de coulomb :

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

- le terme externe :

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

- le terme d'échange-corrélation :

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

Tell que :

$$\delta\rho_{\text{eff}} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + (\delta_{\text{ext}}\delta_{xc})(r_1, \omega) \quad (1.36)$$

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

$$\delta V_{xc} = (r_1, \omega) = \int (r_1, r_2, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)dr_2 \quad (1.37)$$

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

## Chapitre II : La spectroscopie électronique et complexe de métaux de transition

### Introduction

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

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

### Définition:

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière l'analyse des rayonnements en leur différentes fréquences d'effectue à l'aide de spectrographes ou de spectromètres : elle permet et d'obtenir leurs spectres électromagnétiques

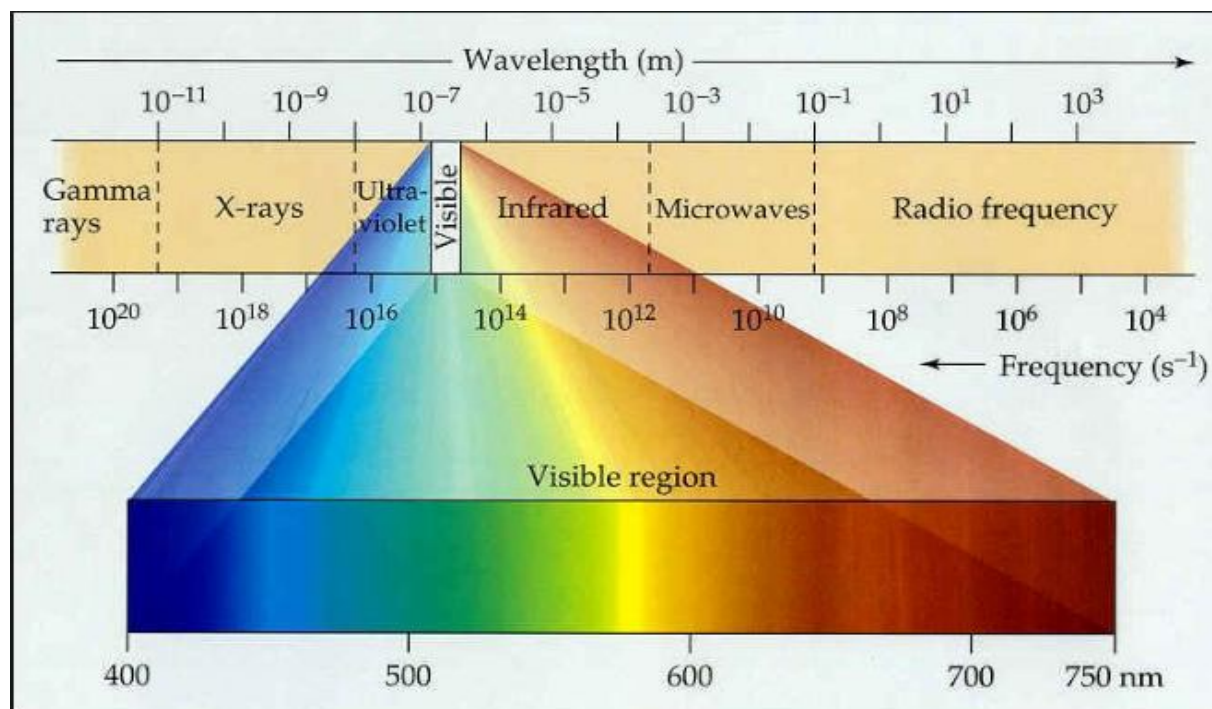
### 2-1/Spectroscopie d'absorption dans l'UV- visible

La Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible repose sur la transition d'électron de valence qui passent d'un état fondamentale à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels .elle requiert une énergie assez fort qui correspond au longueurs d'onde UV-visible

## 2-2/Domaine spectral :

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm[34]

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



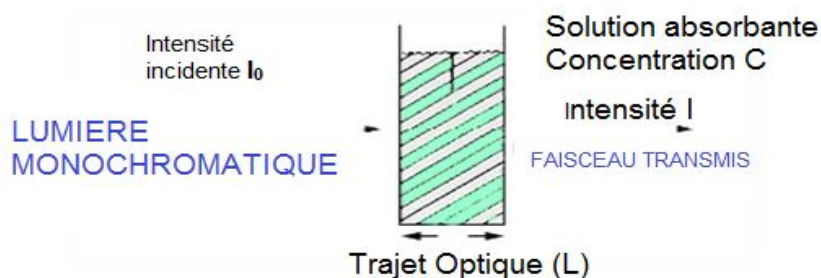
**Figure 2** : Le spectre électromagnétique

## 2-3/principe :

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

### 2-4/Loi d'absorption de la lumière-loi de Beer- Lambert :

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration contenue dans une cuve d'épaisseur l. [35]



**Figure 3:** une lumière monochromatique traversant une solution absorbante

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

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

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

$$\text{Log} (I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C.$$

- \*  $\log (I_0 / I)$  : est appelé absorbance (A)
- \*  $I / I_0 = T$  : est la transmission
- \* % T : est la transmittance

\* $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire;  $c$ 'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si  $C$  est la molarité,  $\epsilon$  est en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

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

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

### 2-5/Présentation d'un spectre

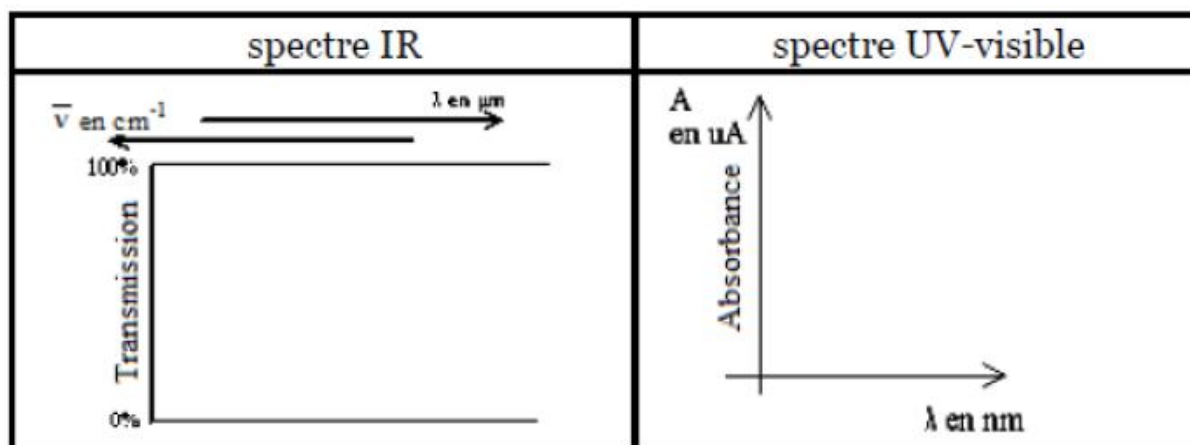
#### -Les ordonnées

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

#### -Les abscisses :

soit la longueur  $\lambda$  en cm pour le domaine micro-onde, en  $\mu m$  pour l'IR et nm pour l'UV visible

-soit le nombre d'onde en  $cm^{-1}$  quel que soit le domaine concerné.

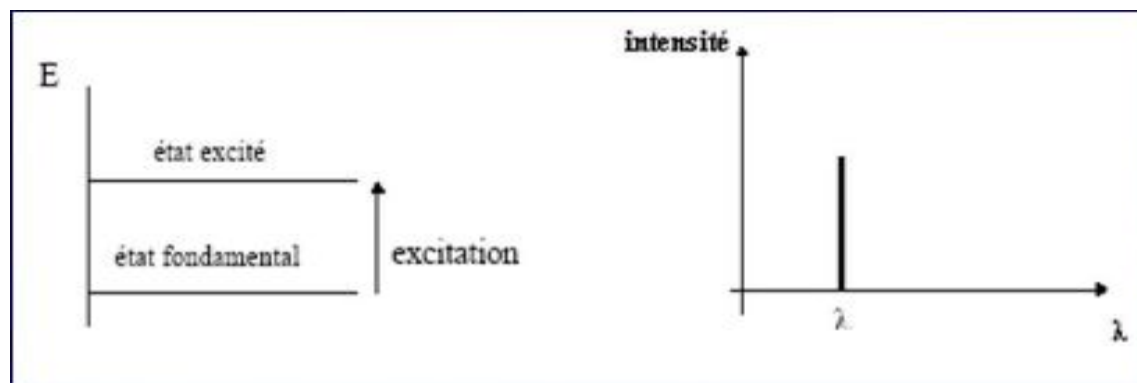


#### Spectre de raie

Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale.

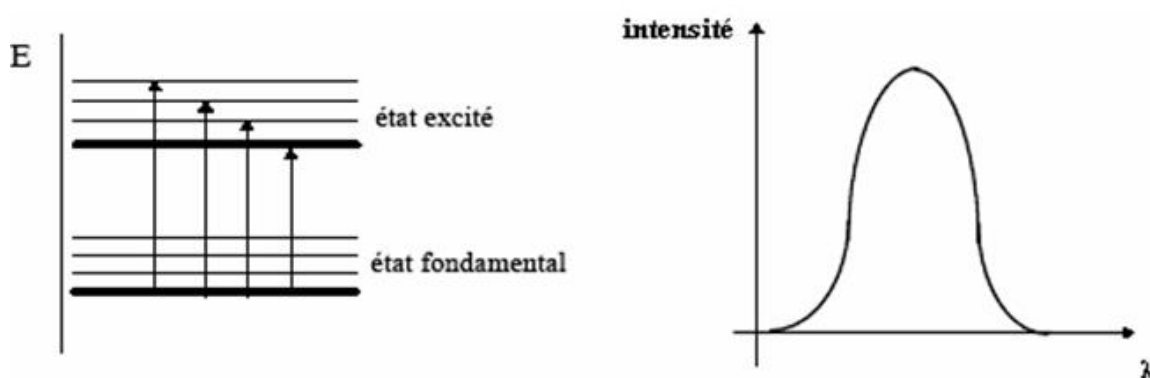
La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.





### Spectre de bande

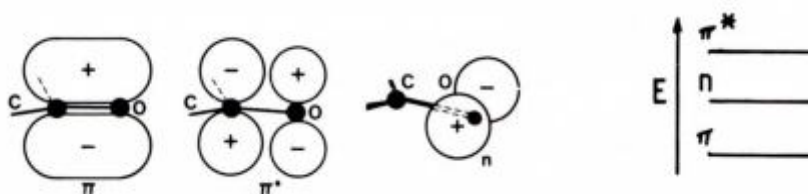
Théoriquement, le spectre d'une molécule est un spectre de raies (quantification, valeurs discrètes d'énergie). Cependant expérimentalement par exemple une transition entre deux niveaux électroniques peut conduire à une modification des énergies à la fois de vibration et de rotation, donc à un ensemble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



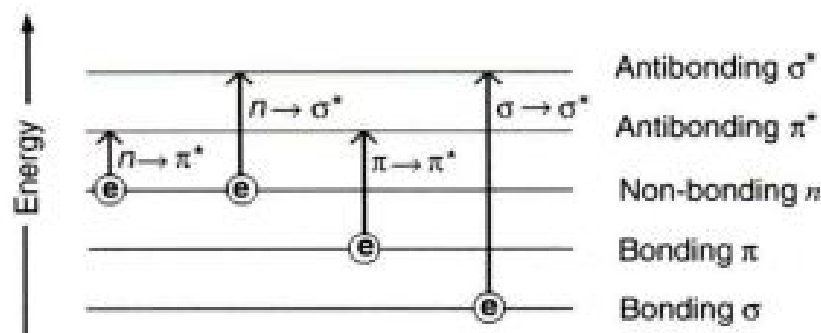
### 2-6/Les types de transition électronique

Transitions qui mettent en jeu les électrons qui occupent des orbitales  $\pi$ ,  $\sigma$  ou  $n$  des molécules.

Voir les figures illustratives 1 et 2[36]



**Figure 4:**Schémas des orbitales moléculaires qui sont pertinentes pour la spectroscopie électronique UV



**Figure 5** – Schémas des transitions électroniques UV permises

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C=C, C≡N...).

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

**1-Transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$**  (bonding - antibonding) mettent en jeu des énergies très grandes. Par exemple, les liaisons C – H dans la molécule de méthane CH<sub>4</sub> subissent une telle transition électronique. [35]

**2- Transitions  $n \rightarrow \sigma^*$**  nécessitent moins d'énergie que les transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Peu de composés organiques ont de telles bandes.

**3-Transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$**  sont les plus fréquentes. Les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  n'apparaissent que pour des composés de type benzénique, aussi ces transitions sont spécifiques à ce type de composés. Ce sont principalement ces transitions qui sont observées dans les expériences qui nous intéressent.

Notons que l'on parle d'une molécule chromophore qui donne effectivement lieu aux transitions électroniques. Les chromophores des molécules biologiques sont les acides aminés aromatiques, les bases des acides nucléiques, quelques métaux de transition également (typiquement Fe, Mn).

#### 4-Transitions d-d

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d.

En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II) [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent

dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau  $t_{2g}$  au niveau  $e_g$  pour une géométrie octaédrique). On parle de transition **d-d**. Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand. [34]

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

### 2-7/ Les mécanismes de transfert de l'état excité

La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la **HOMO** (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la **LUMO** (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur).

Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence.

### 2-8/ Les états excités centrés

Ces états excités correspondent à des transitions de l'orbitale liante vers l'orbitale antiliante du même composé,  $\pi_{\text{ligand}} - \pi_{\text{ligand}}^*$  pour la transition centrée sur le ligand (**LC**) et  $\pi_{\text{métal}} - \delta_{\text{métal}}^*$  (ou transition d-d) pour la transition centrée sur le métal (**MC**) (**Figure 5**).

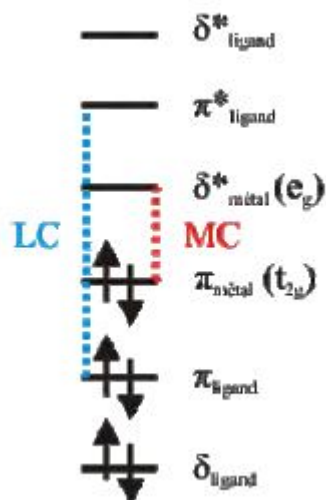


Figure 6 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

## 2-9/Les états excités de transfert de charge

Transitions qui mettent en jeu des états dits à transfert de charges. Ces transitions sont associées à des molécules composées d'une partie accepteuse d'électrons et d'une partie donneuse d'électrons. L'absorption de la lumière conduit alors à un transfert d'électron(s) de la partie donneuse vers la partie accepteuse.

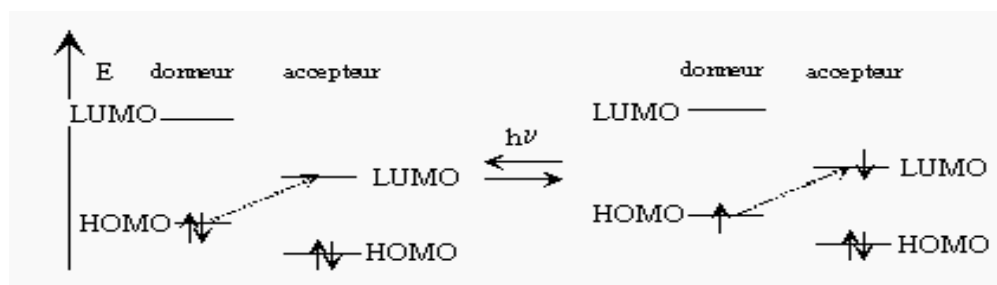


Figure 7 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur

### 2-9-1/La charge est transférée entre le métal et le ligand

Dans ce cas le transfert de charge peut avoir lieu du ligand vers le métal (LMCT) ou du métal vers le ligand (MLCT) (Figure 7).

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

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

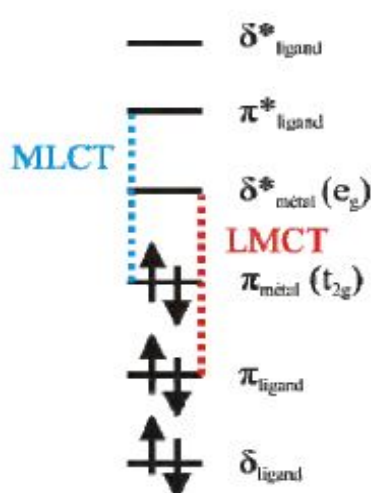
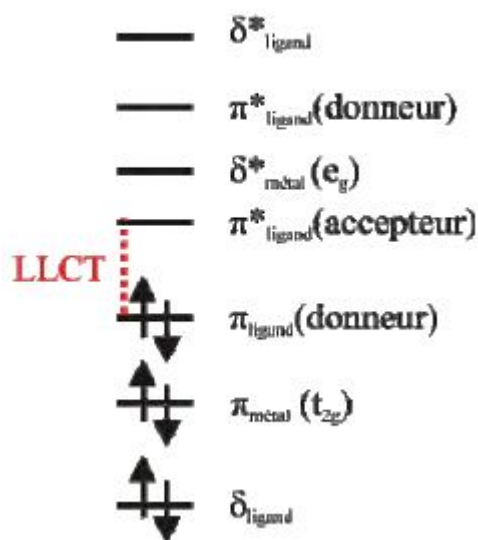


Figure 8: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

### 2-9-2/La charge est transférée entre les ligands

Enfin 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 11).



**Figure 9:** Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

## 2-10/Règles de sélection

Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$ . En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron. [34] le spin de l'électron promu du niveau électronique fondamental au niveau électronique excité ne change pas de valeur : un spin haut  $+1/2$  reste un spin haut  $+1/2$ , et un spin bas  $-1/2$  reste un spin bas  $-1/2$

## 2-11/Intensité des bandes d'absorption

### 2-11-1/Force d'oscillateur

Soit une transition électronique entre un état singulet  $S_i$  vers un autre état singulet  $S_j > i$ . L'intensité lumineuse ( $dI$ ) absorbée suivant cette transition, par un gaz constitué d'atomes répartis de façon homogène, sur une fine couche d'épaisseur  $l$  est donnée par la relation [37] :

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

•  $I$  : est l'intensité lumineuse du rayon incident

•  $\alpha$  : Le coefficient d'absorption.

$B_{i \rightarrow j}$  : Le coefficient d'absorption d'Einstein dépendant de l'atome utilisé, et  $\omega$  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 :

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

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

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

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

La relation entre le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un gaz, et le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  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.

### 2-11-2/Bande d'absorption

Le spectre expérimental est composé de différentes bandes d'absorption. En première approximation, chacune de ces bandes  $B$  dont la structure varie selon les transitions vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres.

Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie et se note  $\omega_{0 \rightarrow 0}$  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 [36]. La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien  $\varepsilon_G$  et le profil lorentzien  $\varepsilon_L$ . 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

$\mu$ : est l'espérance mathématique.

$\sigma$ : est l'écart type.

Et la fonction lorentzienne par l'équation suivante :

$$L(X) = \frac{\frac{2}{\pi r}}{1 + \left(\frac{(X-X_0)}{r/2}\right)^2}$$

### 2-11-3/Allure du spectre

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

Une fonction gaussienne a pour expression :

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



# Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats concernant les paramètres géométriques de complexe d'iridium [Ir(5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>picolinate] Aussi, nous étudions leurs propriétés orbitales et le spectre d'absorption électronique dans l'UV-visible.

### 1/ Etude géométrique :

Les calculs d'optimisation de géométrie ont été effectués au niveau DFT avec les fonctionnelles B3LYP, mPW1PW91 sont présentés dans le Tableau (1), Nous avons employé la base 6-31G\*\* pour les atomes C, N, O et H. Tandis que les électrons de l'iridium ont été décrits par le pseudo potentiel LANL2DZ. L'effet du solvant (Dichlorométhane) a été introduit avec le modèle PCM (polarisable continuum model).

Tableau 1 : Les paramètres géométriques calculés et expérimentaux de [ Ir (5-NO<sub>2</sub> ppy)<sub>2</sub>picolinate ] (Les distances en Å, les angles en degré °)

Les Distance / Les angles	B3lyp	mPW1PW91	Exp
<b>Ir-N<sub>2</sub></b>	2.072	2.050	2.032
<b>Ir-N<sub>4</sub></b>	2.063	2.040	2.002
<b>Ir-N<sub>6</sub></b>	2.189	2.153	2.141
<b>Ir-C<sub>41</sub></b>	2.047	2.025	2.021
<b>Ir-C<sub>23</sub></b>	2.059	2.039	2.049
<b>Ir-O</b>	2.165	2.141	2.124
<b>N<sub>4</sub>-Ir-C<sub>41</sub></b>	80.50	80.73	80.38
<b>N<sub>2</sub> -Ir- C<sub>41</sub></b>	105.18	105.04	106.13

<b>N2-Ir-O</b>	82.36	82.26	81.60
<b>O-Ir-N4</b>	91.52	91.53	91.49
<b>N6-Ir-C41</b>	96.15	95.74	94.19
<b>N6-Ir-N2</b>	91.45	91.45	91.68
<b>N6-Ir- O</b>	76.43	77.07	78.20
<b>N6-Ir-N4</b>	83.97	83.91	84.23
<b>C23-Ir-C41</b>	97.17	97.04	98.46
<b>C23-Ir-N4</b>	102.76	102.63	101.42
<b>C23-Ir-O</b>	90.87	90.73	89.67
<b>C23-Ir-N2</b>	80.61	80.83	81.31

On remarque que les résultats obtenus avec les deux fonctionnelles mPW1PW91 et B3LYP sont très proches aux valeurs expérimentales. Pour les angles la fonctionnelle B3LYP est très bon accord que la fonctionnelle mPW1PW91. Mais pour les liaisons la fonctionnelle mPW1PW91 est meilleur

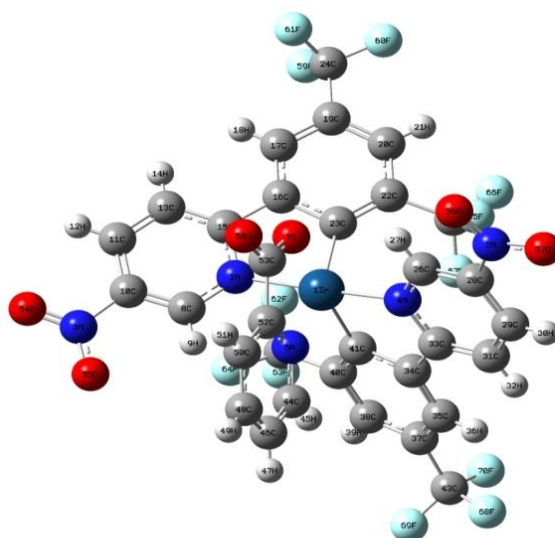
Pour les liaisons Iridium-Azote Ir-N<sub>2</sub> et Ir-N<sub>4</sub> la fonctionnelle mPW1PW91 donne le meilleur résultat 2,050Å- 2,040Å avec des erreurs  $\approx 0,018\text{\AA}$ ,  $\approx 0,038\text{\AA}$  respectivement. Pour les liaisons Iridium-Carbone Ir-C<sub>41</sub> et Ir-C<sub>23</sub>, la fonctionnelle mPW1PW91 donne le meilleur résultat 2,025 Å- 2,039 Å on trouve des erreurs  $\approx 0,004 \text{\AA}$  et  $\approx 0,010 \text{\AA}$  respectivement. Pour la liaison Iridium-Oxygène Ir-O, la fonctionnelle mPW1PW91 donne un résultat identique avec la valeur expérimentale 2,141Å avec une erreur  $\approx 0,017\text{\AA}$ .

Pour les angles N<sub>4</sub>-Ir-C<sub>41</sub> et C<sub>23</sub>-Ir-N<sub>2</sub> la fonctionnelle B3LYP donne le meilleur résultat 80.50° et 80.61° avec des erreurs  $\approx 0,12^\circ$  et  $\approx 0.30^\circ$  qui est proches des valeurs expérimentales 80.38° et 80.31° respectivement. Pour les angles O-Ir-N<sub>4</sub>, N<sub>6</sub>-Ir-N<sub>2</sub> la fonctionnelle B3LYP donne le meilleur résultat 91.52° et 91.45° avec des erreurs  $\approx 0.3^\circ$  et  $\approx 0.23^\circ$  qui est proches des valeurs expérimentales 91.49° et 91.68° respectivement. Concernant

## Chapitre III: Résultats et Discussions

l'angle  $N_6$ -Ir-O, la fonctionnelle mPW1PW91 donne le meilleur résultat proche de la valeur expérimentale  $77.07^\circ$  avec une erreur  $\approx 1.13^\circ$ . Pour l'angle  $N_2$ -Ir-O, la fonctionnelle mPW1PW91 donne le meilleur résultat  $82.26^\circ$  avec une erreur  $\approx 0.66^\circ$  qui est proche de la valeur expérimentale  $81.60^\circ$ . Pour l'angle  $N_6$ -Ir- $N_4$ , la fonctionnelle B3LYP donne le meilleur résultat  $83.97^\circ$  avec une erreur  $\approx 0.26^\circ$ . qui est proche de la valeur expérimentale  $84.23^\circ$ . Pour l'angle  $N_6$ -Ir- $C_{41}$ , la fonctionnelle mPW1PW91 donne le meilleur résultat  $95.74^\circ$  avec une erreur  $\approx 1.55^\circ$ . qui est proche de la valeur expérimentale  $94.19^\circ$ . Pour l'angle  $C_{23}$ -Ir- $C_{41}$ , la fonctionnelle B3LYP donne le meilleur résultat  $97.17^\circ$  avec une erreur  $\approx 1.29^\circ$  qui est proche de la valeur expérimentale  $98.46^\circ$ .

Pour l'angle  $C_{23}$ -Ir- $N_4$ , la fonctionnelle mPW1PW91 donne le meilleur résultat  $102.63^\circ$  avec une erreur  $\approx 1.21^\circ$  qui est proche de la valeur expérimentale  $101.43^\circ$ . Pour l'angle  $N_2$ -Ir- $C_{41}$ , la fonctionnelle B3LYP donne le meilleur résultat  $105.18^\circ$  avec une erreur  $\approx 0.95^\circ$ . qui est proche de la valeur expérimentale  $106.13^\circ$ . Les paramètres géométriques calculés sont très proches des données expérimentales.



**Figure 10** : la structure géométrique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate]

### 2/Etude orbitalaire

Les énergies et les caractères des orbitales moléculaires frontières calculés avec les deux fonctionnelles B3LYP, mPW1PW91 sont présentés dans les tableaux 1 et 2

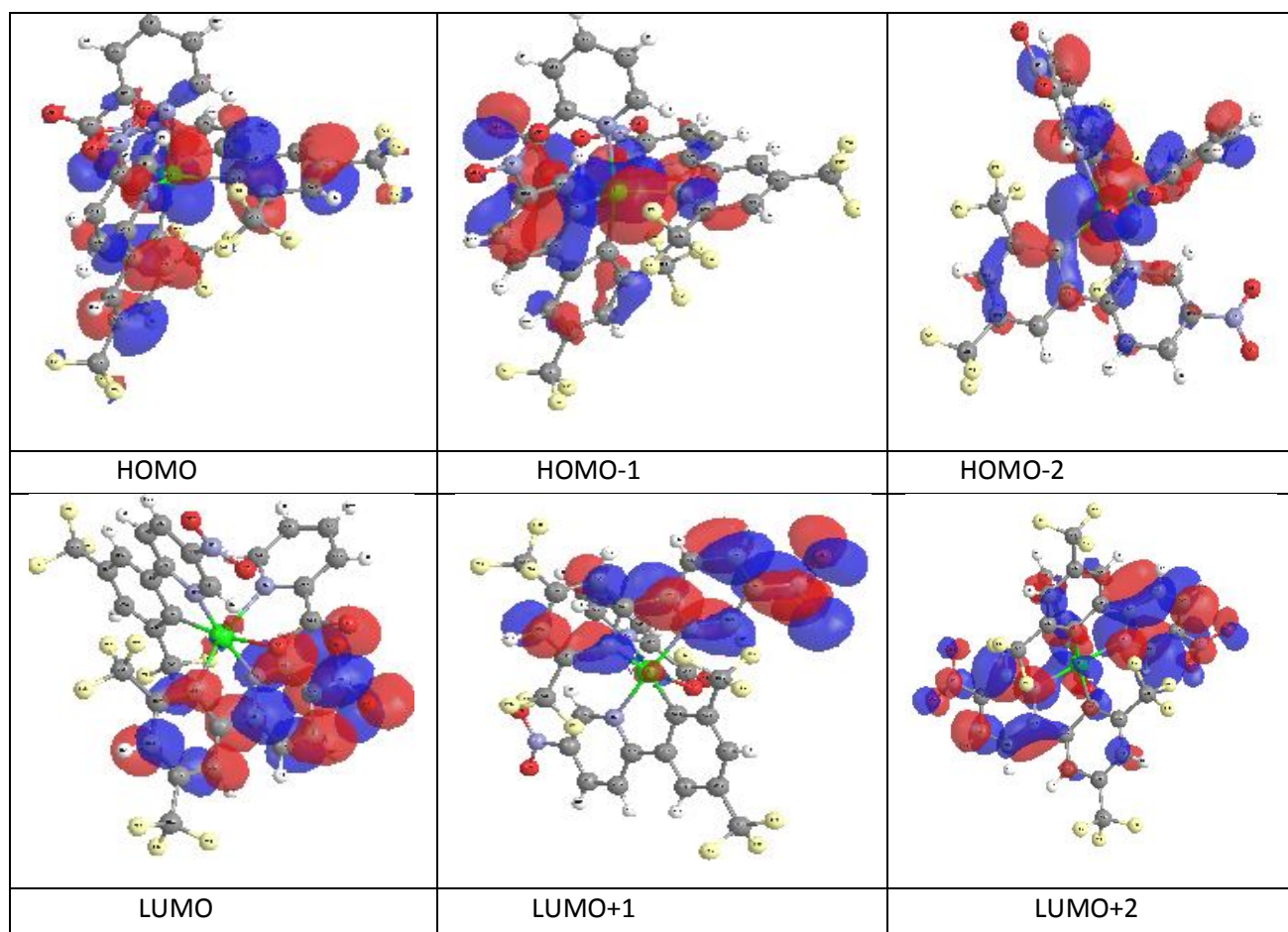
Tableau 2 : les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle B3LYP du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate]

Orbitale	N <sup>o</sup>	Energie(ev)	Caractère
<b>LUMO+4</b>	212	-2.328	51% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$ + 34% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$ + 11% $\pi^*_{\text{pico}}$
<b>LUMO+3</b>	211	-2.392	54% $\pi^*_{\text{pico}}$ + 37% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$ + 6% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$
<b>LUMO+2</b>	210	-2.469	40 % $\pi^*_{\text{phpy}_2}$ + 35% $\pi^*_{\text{pico}}$ + 22% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$
<b>LUMO+1</b>	209	-3.559	60% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$ + 39% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$
<b>LUMO</b>	208	-3.569	60 % $\pi^*_{\text{phpy}_2}$ + 39% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$
<b><math>\Delta E</math></b>		3.033	
<b>HOMO</b>	207	-6.602	42 % dIr + 27% $\pi_{\text{phpy}_2}$ + 26% $\pi_{\text{phpy}_1}$
<b>HOMO-1</b>	206	-7.100	57 % dIr + 21% $\pi_{\text{pico}}$ + 12% $\pi_{\text{phpy}_1}$ + 10% $\pi_{\text{phpy}_2}$
<b>HOMO-2</b>	205	-7.344	59 % dIr + 18% $\pi_{\text{phpy}_1}$ + 13% $\pi_{\text{phpy}_2}$ + 9% $\pi_{\text{pico}}$
<b>HOMO-3</b>	204	-7.446	51 % $\pi_{\text{phpy}_1}$ + 31% $\pi_{\text{phpy}_2}$ + 7% $\pi_{\text{pico}}$ + 6 % dIr
<b>HOMO-4</b>	203	-7.675	82% $\pi_{\text{pico}}$ + 13 % $\pi_{\text{phpy}_2}$

On remarque que l'orbitale HOMO est délocalisée sur les deux ligands phényle pyridine, et centrée sur le métal dIr, tandis que les orbitales HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 sont délocalisées sur les deux ligands phényle pyridine et sur la picolinate et de même sont centrée sur le métal dIr, nous observons aussi que l'orbitale HOMO-4 est délocalisée sur phényle pyridine et sur picolinate

Concernant les orbitales virtuelles LUMO et LUMO+1, elles sont délocalisées sur les deux ligands phényle pyridine et les trois orbitales virtuelles LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4 sont délocalisées sur phényle pyridine et sur  $\pi^*_{\text{pico}}$

les iso surface des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] obtenue avec la méthode B3LYP sont présentent dans la figure 10.



**Figure 11:** les iso surface des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] obtenue avec la méthode B3LYP.

On présent dans le tableau (3) les énergies et les caractères des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] avec la fonctionnelle mPW1PW91

## Chapitre III: Résultats et Discussions

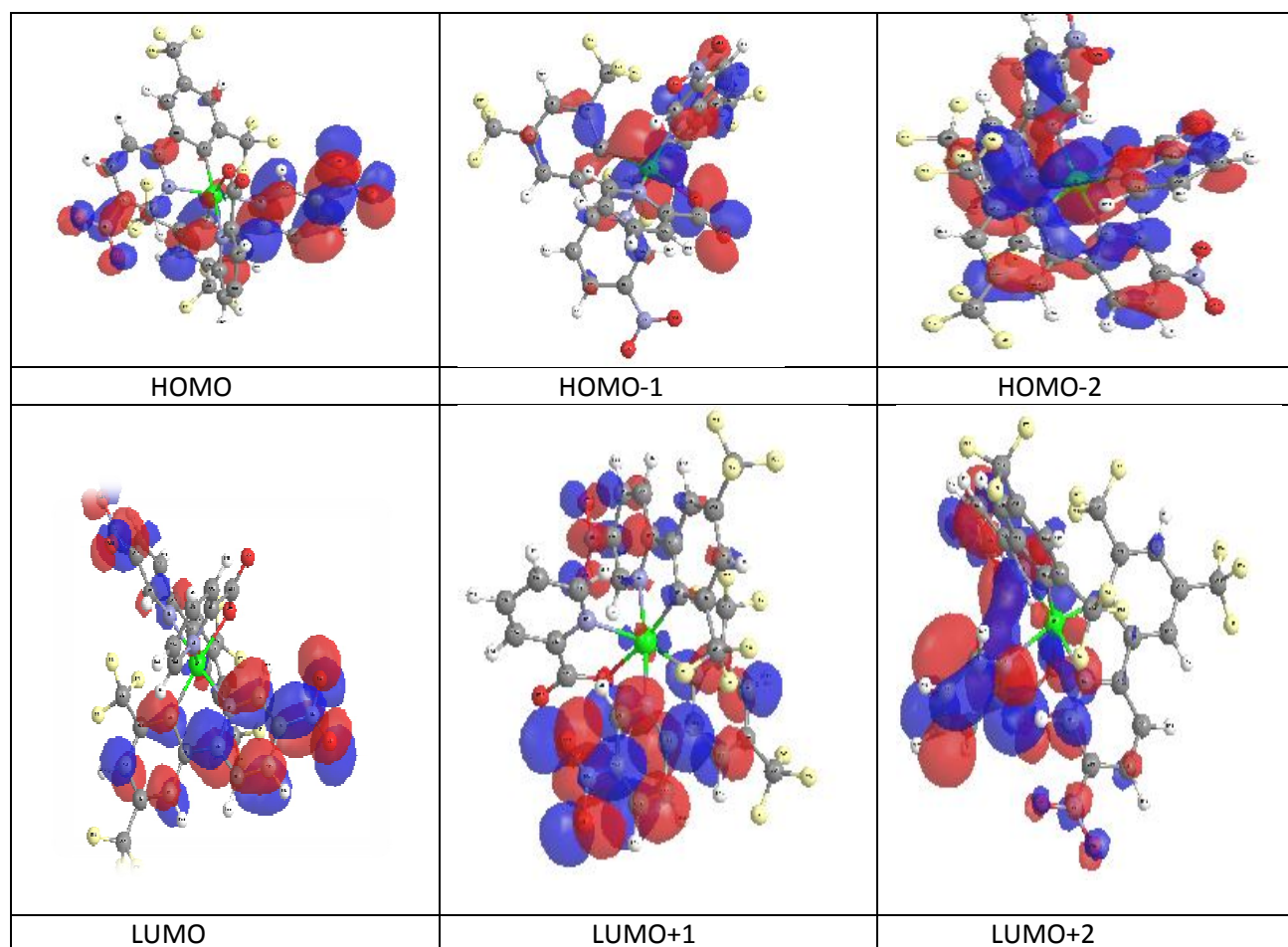
Tableau 3 : Les énergies et les caractères des orbitales HOMO et LUMO de la fonctionnelle mPW1PW91 du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate]

Orbitale	N <sup>0</sup>	Energie (ev)	Caractère
<b>LUMO+5</b>	213	-1.780	64% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$ + 19% $\pi^*_{\text{pico}}$ + 18% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$
<b>LUMO+4</b>	212	-2.116	55% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$ + 33% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$
<b>LUMO+3</b>	211	-2.206	50% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$ + 29% $\pi^*_{\text{pico}}$ + 18% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$
<b>LUMO+2</b>	210	-2.288	64% $\pi^*_{\text{pico}}$ + 25% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$
<b>LUMO+1</b>	209	-3.339	86% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$ + 13% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$
<b>LUMO</b>	208	-3.349	85% $\pi^*_{\text{phpy}_2}$ + 13% $\pi^*_{\text{phpy}_1}$
<b><math>\Delta E</math></b>		3.462	
<b>HOMO</b>	207	-6.811	40% $d_{\text{Ir}}$ + 28% $\pi_{\text{phpy}_2}$ + 27% $\pi_{\text{phpy}_1}$
<b>HOMO-1</b>	206	-7.360	56% $d_{\text{Ir}}$ + 20% $\pi_{\text{pico}}$ + 14% $\pi_{\text{phpy}_1}$ + 11% $\pi_{\text{phpy}_2}$
<b>HOMO-2</b>	205	-7.602	50% $d_{\text{Ir}}$ + 26% $\pi_{\text{phpy}_1}$ + 14% $\pi_{\text{phpy}_2}$
<b>HOMO-3</b>	204	-7.675	46% $\pi_{\text{phpy}_1}$ + 37% $\pi_{\text{phpy}_2}$ + 13% $d_{\text{Ir}}$
<b>HOMO-4</b>	203	-7.935	49% $\pi_{\text{phpy}_2}$ + 38% $\pi_{\text{phpy}_1}$
<b>HOMO-5</b>	202	-7.999	82% $\pi_{\text{pico}}$ + 10% $\pi_{\text{phpy}_1}$

On observe que les orbitales HOMO, HOMO-2, HOMO-3 sont délocalisées sur les deux ligands phényle pyridine et centrées sur le métal dIr, aussi on observe que les orbitales HOMO-1 HOMO-5 sont délocalisées sur les deux ligands phényle pyridine et sur picolinate et de même centrées sur le métal dIr, mais l'orbitale HOMO-4 est délocalisée uniquement sur les deux ligands phényle pyridine.

Concernant les orbitales virtuelles LUMO, LUMO+1, LUMO+4 sont délocalisées sur les deux ligands phényle pyridine, même les orbitales virtuelles LUMO+2, LUMO+3, LUMO+5 sont délocalisées sur les ligands phényle pyridine et sur l'orbitale  $\pi^*_{\text{pico}}$ .

Nous présentons les iso surface des orbitales HOMO et LUMO du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] obtenue avec la méthode mPW1PW91 sur la figure 11



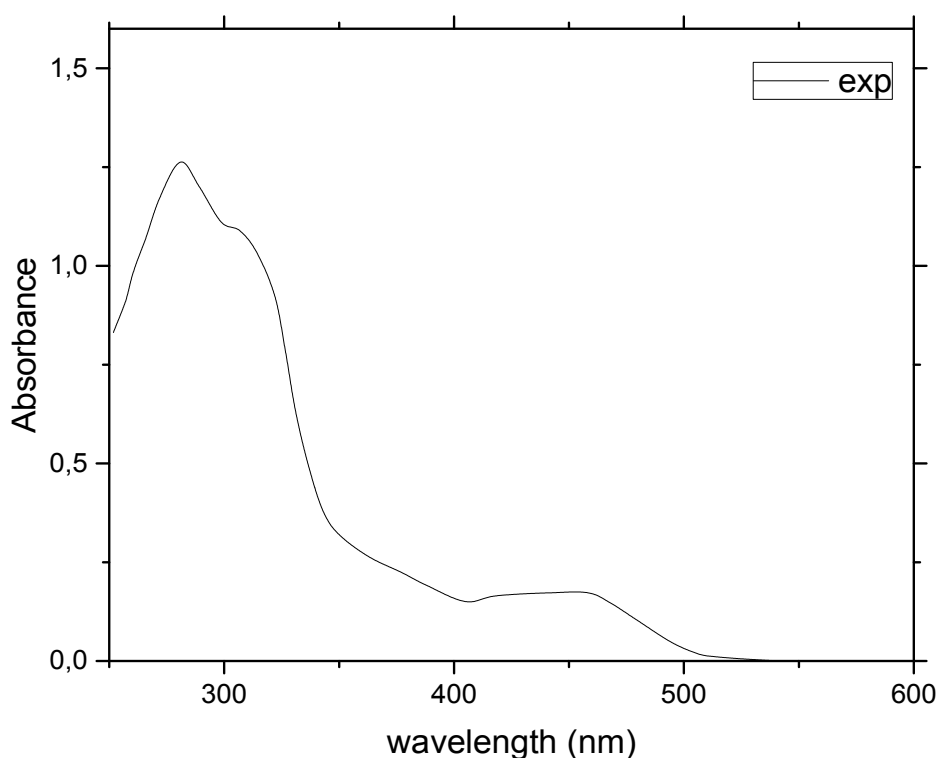
**Figure 12:** les iso surface des orbitales HOMOs et LUMOs du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] obtenue avec la méthode mPW1PW91

### 3/Etude théorique du spectre d'absorption électronique - Etude TD-DFT :

#### 3-1/Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate]

Le spectre UV-visible expérimental du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] commence à 550 nm Il comporte deux bandes et un épaulement, la première bande est faible elle est observée vers 450 nm et la deuxième bande est intense elle est observée vers 280 nm et un épaulement observé vers 310 nm





**Figure 13:** Le spectre d'absorption électronique expérimental du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate]

### 3-2/Étude TD-DFT/B3LYP

Nous présentons dans le tableau 4 les énergies de transitions verticales ( $\text{cm}^{-1}$  et nm) des états excités singlets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP. Elle possède des caractères mixtes MLCT/LLCT, LLCT/MLCT, MLCT/LLCT/LMCT et des caractères pur LLCT.

## Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau 4 : Les énergies de transitions verticales ( $\text{cm}^{-1}$  et nm) des états excités singlets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/B3LYP.

Etat	E/ $\text{cm}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$	$f_{\geq 0.01}$	transition	Caractère
S <sub>1</sub>	19960	501	0.0969	HOMO->LUMO (98%)	MLCT/LLCT
S <sub>2</sub>	20200	494	0.0206	HOMO->L+1 (98%)	MLCT/LLCT
S <sub>3</sub>	23470	426	0.005	H-1->LUMO (55%), H-1->L+1 (43%)	MLCT/LLCT
S <sub>4</sub>	23630	423	0.016	H-1->LUMO (43%), H-1->L+1 (55%)	MLCT/LLCT
S <sub>5</sub>	25480	392	0.0161	H-2->LUMO (55%), H-2->L+1 (39%)	MLCT/LLCT
S <sub>6</sub>	25520	391	0.0075	H-2->LUMO (39%), H-2->L+1 (56%)	MLCT/LLCT
S <sub>7</sub>	27380	365	0.0114	HOMO->L+2 (78%)	MLCT/LLCT
S <sub>8</sub>	27580	362	0.1644	H-3->LUMO (24%), H-3->L+1 (51%)	LLCT/MLCT
S <sub>9</sub>	27650	361	0.0821	H-3->LUMO (57%), H-3->L+1 (23%), HOMO->L+2 (12%)	LLCT/MLCT
S <sub>10</sub>	28040	356	0.0392	H-3->L+1 (12%), HOMO->L+3 (63%), HOMO->L+4 (12%)	LLCT/MLCT
S <sub>11</sub>	28560	350	0.013	HOMO->L+3 (21%), HOMO->L+4 (67%)	MLCT/LLCT
S <sub>12</sub>	28970	345	0.0401	H-4->LUMO (92%)	LLCT
S <sub>13</sub>	29090	343	0.0874	H-4->L+1 (87%)	LLCT
S <sub>14</sub>	29590	337	0.2095	H-5->LUMO (72%), H-5->L+1 (21%)	LLCT/MLCT
S <sub>15</sub>	29690	336	0.0734	H-5->LUMO (21%), H-5->L+1 (73%)	LLCT/MLCT
S <sub>16</sub>	30500	327	0.0008	H-11->LUMO (52%), H-11->L+1 (33%)	LLCT
S <sub>17</sub>	30620	326	0.0003	H-12->LUMO (35%), H-12->L+1 (52%)	LLCT
S <sub>18</sub>	30790	324	0.0287	H-1->L+2 (86%)	MLCT/LLCT
S <sub>19</sub>	31720	315	0.0017	H-6->LUMO (43%), H-6->L+1 (25%), HOMO->L+5 (23%)	LLCT/MLCT
				H-1->L+3 (60%),	

## Chapitre III: Résultats et Discussions

S <sub>20</sub>	31840	314	0.0308	H-1->L+4 (31%)	MLCT/LLCT
S <sub>21</sub>	31970	312	0.0229	H-6->LUMO (27%), H-6->L+1 (42%), H-1->L+4 (11%)	LLCT/MLCT
S <sub>22</sub>	32170	310	0.069	H-6->LUMO (18%), H-1->L+3 (19%), H-1->L+4 (33%), HOMO->L+5 (13%)	LLCT/MLCT
S <sub>23</sub>	32390	308	0.0433	H-6->L+1 (27%), HOMO->L+5 (53%)	LLCT/MLCT
S <sub>24</sub>	32600	306	0.0185	H-7->LUMO (55%), H-7->L+1 (29%)	LLCT
S <sub>25</sub>	32740	305	0.0049	H-7->LUMO (36%), H-7->L+1 (59%)	LLCT
S <sub>26</sub>	33080	302	0.0149	H-2->L+2 (41%), H-2->L+3 (33%), H-2->L+4 (16%)	MLCT/LLCT
S <sub>27</sub>	33180	301	0.0069	HOMO->L+6 (83%)	MLCT/LLCT
S <sub>28</sub>	33260	300	0.0181	H-4->L+2 (17%), H-4->L+3 (21%), H-2->L+2 (15%), H-2->L+3 (27%)	LLCT/MLCT
S <sub>29</sub>	33770	296	0.0163	H-8->LUMO (60%), HOMO->L+7 (18%)	LLCT/MLCT
S <sub>30</sub>	33850	295	0.1073	H-4->L+3 (11%), H-2->L+2 (24%), H-2->L+3 (12%)	LLCT/MLCT
S <sub>31</sub>	33950	294	0.0082	H-8->L+1 (72%), HOMO->L+7 (17%)	LLCT/MLCT
S <sub>32</sub>	34040	293	0.039	H-8->LUMO (32%), HOMO->L+7 (52%)	LLCT/MLCT
S <sub>33</sub>	34100	293	0.0708	H-2->L+3 (12%), H-2->L+4 (49%)	MLCT
S <sub>34</sub>	34940	286	0.0003	H-20->LUMO (15%), H-20->L+1 (10%), H-17->LUMO (34%), H-17->L+1 (21%)	LLCT
S <sub>35</sub>	35010	285	0.0032	H-20->LUMO (19%), H-20->L+1 (28%), H-17->LUMO (10%), H-17->L+1 (16%)	LLCT
S <sub>36</sub>	35260	283	0.1145	H-9->LUMO (11%), H-9->L+1 (12%), H-3->L+2 (10%), HOMO->L+8 (38%)	LLCT/MLCT
S <sub>37</sub>	35400	282	0.0718	H-3->L+2 (23%), H-3->L+3 (10%),	MLCT/LLCT

## Chapitre III: Résultats et Discussions

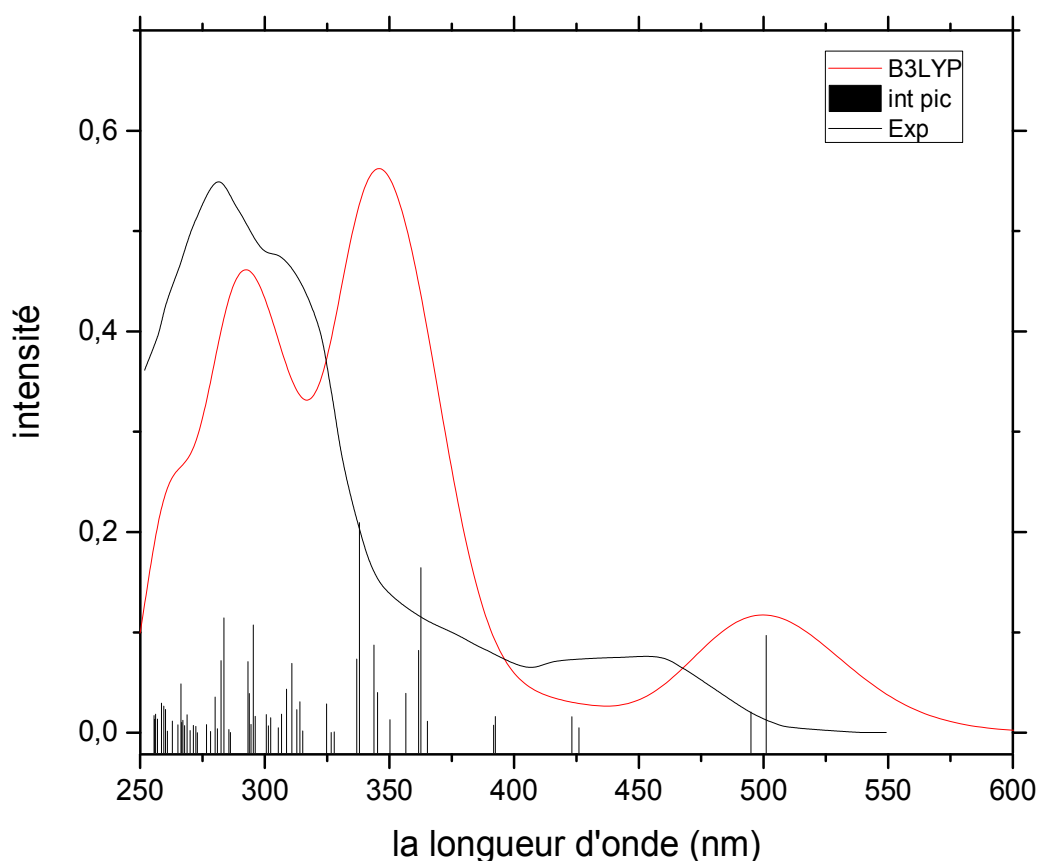
				HOMO->L+8 (40%)	
S <sub>38</sub>	35590	280	0.0039	H-9->LUMO (33%), H-1->L+5 (44%)	LLCT/MLCT
S <sub>39</sub>	35700	280	0.0356	H-9->L+1 (37%), H-3->L+2 (30%)	LLCT/MLCT
S <sub>40</sub>	35940	278	0.0011	H-9->LUMO (32%), H-9->L+1 (12%), H-1->L+5 (45%)	LLCT/MLCT
S <sub>41</sub>	36150	276	0.008	H-9->L+1 (12%), H-3->L+3 (29%), H-3->L+4 (26%)	LLCT/MLCT
S <sub>42</sub>	36640	272	0.0001	H-3->L+3 (27%), H-3->L+4 (35%)	LLCT/MLCT
S <sub>43</sub>	36720	272	0.0063	H-1->L+6 (44%), H-1->L+9 (11%)	MLCT/LLCT/LMCT
S <sub>44</sub>	36850	271	0.0072	H-1->L+6 (43%), H-1->L+10 (10%)	MLCT/LLCT
S <sub>45</sub>	37030	270	0.0022	H-10->LUMO (41%), H-10->L+1 (43%)	LLCT
S <sub>46</sub>	37200	268	0.0179	H-10->L+1 (11%), H-1->L+9 (18%), H-1->L+10 (11%), HOMO->L+9 (18%)	MLCT/LLCT/LMCT
S <sub>47</sub>	37340	267	0.007	H-10->LUMO (14%), H-10->L+1 (16%), H-5->L+2 (16%), H-1->L+7 (13%)	LLCT/MLCT
S <sub>48</sub>	37430	267	0.0123	H-10->LUMO (21%), H-4->L+2 (21%), H-4->L+3 (20%)	LLCT
S <sub>49</sub>	37490	266	0.0103	H-5->L+2 (10%), H-1->L+7 (53%)	LLCT/MLCT
S <sub>50</sub>	37540	266	0.0486	H-5->L+2 (25%), H-4->L+3 (10%), H-2->L+5 (22%)	LLCT/MLCT
S <sub>51</sub>	37720	265	0.0078	H-5->L+2 (16%), H-2->L+5 (54%)	LLCT/MLCT
S <sub>52</sub>	38030	262	0.0115	H-5->L+3 (43%), H-4->L+4 (34%)	LLCT/MLCT
S <sub>53</sub>	38330	260	0.0015	H-5->L+3 (25%), H-4->L+4 (46%)	LLCT/MLCT
S <sub>54</sub>	38430	260	0.0232	H-1->L+8 (56%)	MLCT/LLCT/LMCT
S <sub>55</sub>	38530	259	0.0266	H-5->L+4 (71%)	LLCT/MLCT
S <sub>56</sub>	38680	258	0.0295	H-2->L+6 (66%)	MLCT/LLCT

## Chapitre III: Résultats et Discussions

S <sub>57</sub>	38910	256	0.0136	H-2->L+9 (17%), H-2->L+10 (17%)	MLCT/LLCT/LMCT
S <sub>58</sub>	39030	256	0.0185	H-13->LUMO (30%), H-2->L+7 (21%)	LLCT/MLCT
S <sub>59</sub>	39090	255	0.0134	H-13->L+1 (42%), H-2->L+7 (11%)	LLCT/MLCT
S <sub>60</sub>	39120	255	0.0171	H-13->LUMO (36%), H-2->L+7 (36%)	LLCT/MLCT

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] a été étudié entre 250nm et 600 nm, le spectre calculé avec B3LYP commence à 600 nm avec une différence de 50 nm avec le spectre expérimental, le spectre contient trois bandes.

Les deux états excités S<sub>1</sub> (501 nm avec une force d'oscillateur  $f=0.0969$ ) et S<sub>2</sub> (494 nm avec une force d'oscillateur  $f=0.0206$ ) responsables à l'apparition de faible bande avec un caractère mixte MLCT/LLCT cette bande est assignée à la première bande observée expérimentalement, la deuxième bande quant à elle est formée par la contribution des états excités singlets S<sub>8</sub>, S<sub>9</sub>, S<sub>13</sub>, S<sub>15</sub> est calculée entre (362nm et 336nm) avec des forces d'oscillateurs 0.1644, 0.0821, 0.0874, 0.0734 respectivement avec les états excités cette bande est assignée à l'épaule observée expérimentalement, les deux états excités S<sub>31</sub> calculer à 294nm de force d'oscillateur  $f=0.0082$  et S<sub>33</sub> calculer à 283nm de force d'oscillateur  $f=0.1145$  correspond à l'apparition de la troisième bande, cette dernière est assignée à la deuxième bande observée expérimentalement.



**Figure 14** : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] (en rouge) et les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau TD-DFT/B3LYPE.

### 3-3/Etude TD-DFT / mPW1PW91

Tableau 5 : Les énergies (cm<sup>-1</sup> et nm) des états excités singlets les plus bas du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] et les forces d'oscillateurs correspondantes, calculées au niveau TD-DFT/mPW1PW91.

Etat	E/cm <sup>-1</sup>	$\lambda$ /nm	$f \geq 0.01$	transition	Caractère
S <sub>1</sub>	21940	455	0.1108	HOMO->LUMO (97%)	MLCT/LLCT
S <sub>2</sub>	22210	450	0.0339	HOMO->L+1 (97%)	MLCT/LLCT
S <sub>3</sub>	25810	387	0.0115	H-1->LUMO (71%), H-1->L+1 (25%)	MLCT/LLCT

## Chapitre III: Résultats et Discussions

S <sub>4</sub>	26030	384	0.0209	H-1->LUMO (25%), H-1->L+1 (72%)	MLCT/LLCT
S <sub>5</sub>	27750	360	0.0245	H-2->LUMO (67%), H-2->L+1 (19%)	MLCT/LLCT
S <sub>6</sub>	27970	358	0.0096	H-2->LUMO (19%), H-2->L+1 (69%)	MLCT/LLCT
S <sub>7</sub>	28970	345	0.006	HOMO->L+2 (87%)	MLCT/LLCT
S <sub>8</sub>	29530	338	0.1016	H-3->L+1 (35%), HOMO->L+3 (34%), HOMO->L+4 (16%)	LLCT/MLCT
S <sub>9</sub>	29840	335	0.1417	H-3->LUMO (61%), HOMO->L+3 (11%)	LLCT/MLCT
S <sub>10</sub>	29950	333	0.1522	H-3->LUMO (15%), H-3->L+1 (33%), HOMO->L+3 (40%)	LLCT/MLCT
S <sub>11</sub>	30430	328	0.0897	H-3->L+1 (10%), HOMO->L+3 (10%), HOMO->L+4 (66%)	LLCT/MLCT
S <sub>12</sub>	31740	315	0.1603	H-5->LUMO (22%), H-4->LUMO (56%), H-4->L+1 (12%)	LLCT/MLCT
S <sub>13</sub>	31860	313	0.0046	H-12->LUMO (71%), H-12->L+1 (10%)	LLCT/MLCT
S <sub>14</sub>	31910	313	0.0966	H-5->LUMO (10%), H-5->L+1 (42%), H-4->LUMO (16%), H-4->L+1 (24%)	LLCT
S <sub>15</sub>	31980	312	0.0007	H-13->LUMO (10%), H-13->L+1 (69%)	LLCT
S <sub>16</sub>	32180	310	0.0042	H-5->LUMO (61%), H-4->L+1 (20%)	LLCT
S <sub>17</sub>	32300	309	0.0031	H-5->L+1 (49%), H-4->L+1 (34%)	LLCT
S <sub>18</sub>	32650	306	0.0312	H-1->L+2 (87%)	MLCT/LLCT
S <sub>19</sub>	33760	296	0.0657	H-1->L+3 (70%), H-1->L+4 (17%)	MLCT/LLCT
S <sub>20</sub>	33890	295	0.0032	H-6->LUMO (32%), HOMO->L+5 (40%)	LLCT/MLCT
S <sub>21</sub>	34090	293	0.1117	H-1->L+3 (13%), H-1->L+4 (50%)	MLCT/LLCT
S <sub>22</sub>	34410	290	0.0145	H-6->LUMO (29%), H- 6->L+1 (19%), HOMO- >L+5 (16%)	LLCT/MLCT
S <sub>23</sub>	34710	288	0.0141	H-6->L+1 (42%), HOMO->L+5 (25%)	LLCT/MLCT

## Chapitre III: Résultats et Discussions

S <sub>24</sub>	35840	286	0.0068	H-6->LUMO (10%), H-5->L+2 (22%), H-2->L+2 (19%), H-2->L+3 (11%)	LLCT/MLCT
S <sub>25</sub>	35160	284	0.007	H-2->L+2 (12%), H-2->L+3 (52%), H-2->L+4 (14%)	MLCT/LLCT
S <sub>26</sub>	35370	282	0.033	H-7->L+1 (16%), H-6->LUMO (10%), H-6->L+1 (13%), HOMO->L+6 (44%)	LLCT/MLCT
S <sub>27</sub>	35540	281	0.0949	H-5->L+2 (17%), H-3->L+2 (14%), H-2->L+2 (25%)	LLCT/MLCT
S <sub>28</sub>	35590	280	0.0075	H-7->LUMO (70%), HOMO->L+6 (15%)	LLCT/MLCT
S <sub>29</sub>	35610	280	0.0118	H-7->L+1 (72%), HOMO->L+6 (12%)	LLCT/MLCT
S <sub>30</sub>	35790	279	0.0714	HOMO->L+7 (75%)	MLCT/LLCT
S <sub>31</sub>	36050	277	0.1133	H-3->L+4 (11%), H-2->L+4 (48%)	LLCT/MLCT
S <sub>34</sub>	36810	271	0.0037	H-8->LUMO (71%), H-8->L+1 (13%)	LLCT
S <sub>35</sub>	36890	271	0.0098	H-8->LUMO (15%), H-8->L+1 (62%)	LLCT
S <sub>36</sub>	37180	268	0.218	HOMO->L+8 (74%)	MLCT/LLCT
S <sub>37</sub>	37450	266	0.0076	H-8->L+1 (12%), H-3->L+2 (28%), H-3->L+3 (24%)	LLCT/MLCT
S <sub>38</sub>	37840	264	0.0085	H-3->L+2 (24%), H-3->L+3 (10%), H-3->L+4 (22%)	LLCT/MLCT
S <sub>39</sub>	38160	262	0.008	H-1->L+5 (79%)	MLCT/LLCT
S <sub>40</sub>	38590	259	0.0112	H-9->L+1 (18%), H-3->L+3 (18%)	LLCT/MLCT
S <sub>41</sub>	38640	258	0.0086	H-9->L+1 (16%), H-3->L+2 (11%), H-3->L+4 (21%), H-2->L+4 (10%)	LLCT/MLCT
S <sub>42</sub>	38820	257	0.0045	H-9->LUMO (20%), H-9->L+1 (17%), H-1->L+9 (18%), H-1->L+12 (15%)	LLCT/MLCT
S <sub>43</sub>	38990	256	0.0069	H-9->LUMO (48%), H-9->L+1 (19%), H-1->L+6 (14%)	LLCT/MLCT
S <sub>44</sub>	39230	254	0.0325	H-1->L+9 (12%), HOMO->L+9 (24%)	MLCT/LLCT/LMCT
S <sub>45</sub>	39420	253	0.0137	H-1->L+6 (68%) H-10->L+1 (25%),	MLCT/LLCT

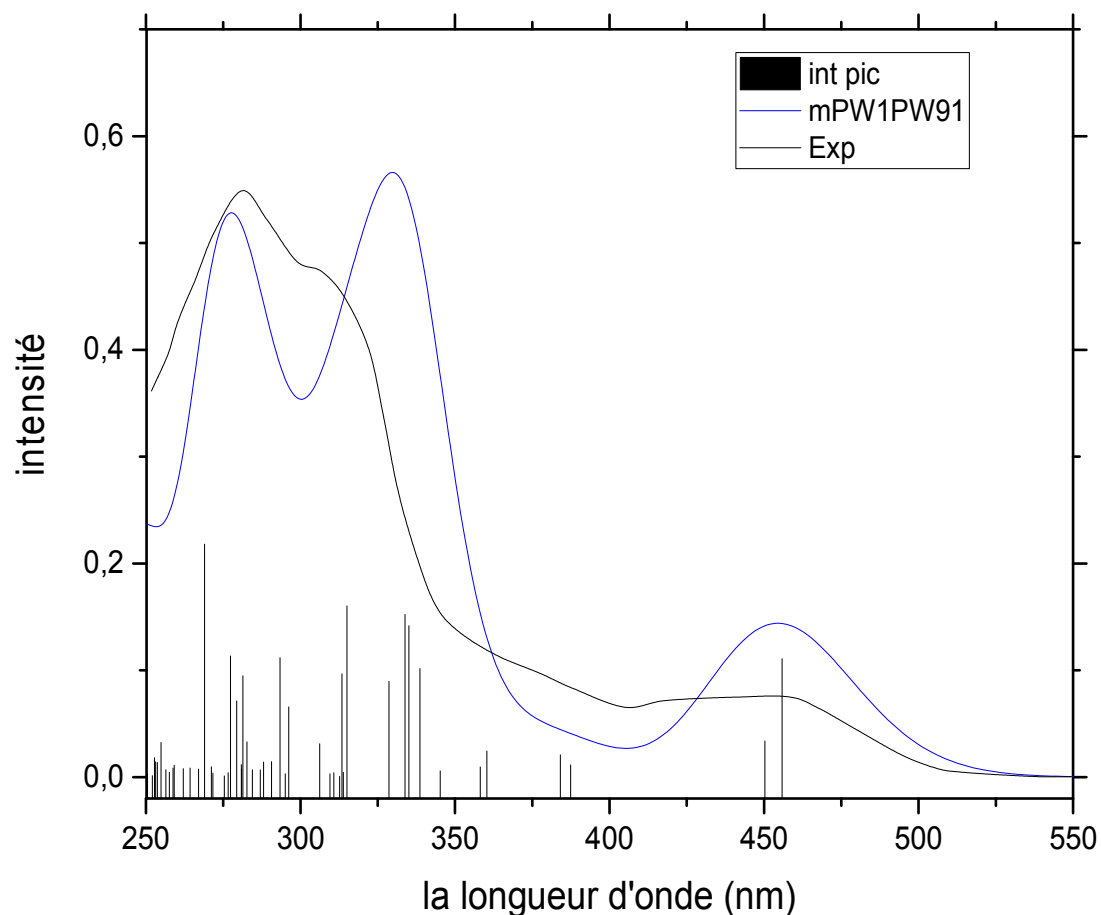


## Chapitre III: Résultats et Discussions

S <sub>46</sub>	39500	253	0.0142	H-1->L+7 (35%)	LLCT/MLCT
S <sub>47</sub>	39560	252	0.0182	H-10->L+1 (46%), H-1->L+7 (19%)	LLCT/MLCT
S <sub>48</sub>	39670	252	0.0013	H-4->L+2 (59%), H-1->L+7 (10%)	LLCT/MLCT
S <sub>49</sub>	39920	250	0.0029	H-10->LUMO (17%), H-2->L+5 (52%)	LLCT/MLCT
S <sub>50</sub>	40060	249	0.0066	H-10->LUMO (36%), H-2->L+5 (10%)	LLCT/MLCT
S <sub>51</sub>	40200	248	0.0241	H-10->LUMO (15%), H-5->L+2 (16%), H-5->L+3 (47%)	LLCT/MLCT
S <sub>52</sub>	40340	247	0.0022	H-4->L+3 (46%)	LLCT/MLCT
S <sub>53</sub>	40640	246	0.0406	H-4->L+3 (13%), H-1->L+8 (42%)	LLCT/MLCT
S <sub>54</sub>	40820	244	0.0108	H-4->L+4 (51%)	LLCT/MLCT
S <sub>55</sub>	40940	244	0.017	H-2->L+7 (17%), H-2->L+9 (10%), H-2->L+12 (11%)	MLCT/LLCT/LMCT /MC
S <sub>56</sub>	41040	243	0.0217	H-5->L+4 (20%), H-2->L+7 (12%)	LLCT/MLCT
S <sub>57</sub>	41140	243	0.0048	H-5->L+4 (25%), H-2->L+6 (23%), H-2->L+7 (13%)	MLCT/LLCT
S <sub>58</sub>	41240	242	0.0252	H-5->L+4 (18%), H-2->L+6 (33%)	LLCT/MLCT
S <sub>59</sub>	41470	241	0.0046	H-11->LUMO (18%), H-3->L+5 (18%)	LLCT/MLCT
S <sub>60</sub>	41530	240	0.0358	HOMO->L+14 (10%), HOMO->L+17 (22%)	

Le spectre d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolate] à été étudié entre 250 nm et 550 nm , le spectre calculer avec mPW1PW91 commence à 550 nm simultanément avec le spectre expérimental , le spectre contient trois bandes relativement intenses , les deux états excités S<sub>1</sub> (455 nm avec une force d'oscillateur  $f= 0.1108$  ) et S<sub>2</sub> (450 nm avec une force d'oscillateur  $f= 0.0339$ ) correspondes à l'apparition de la première bande faible cette bande est assignée à la première bande faible observée expérimentalement , la deuxième bande est formée par la contribution de

l'état excité ( $S_9=335\text{nm}$  avec une force d'oscillateur  $f=0.1417$ ) et ( $S_{10}=333\text{nm}$  avec une force d'oscillateur  $f=0.1522$ ) avec une caractère mixte LLCT/MLCT et assignée à l'épaule, l'état excité ( $S_{31}=277\text{nm}$  avec une force d'oscillateur  $f=0.1133$ ) contribuer à l'apparition de troisième bande est assignée à la deuxième bande intense observée expérimentalement

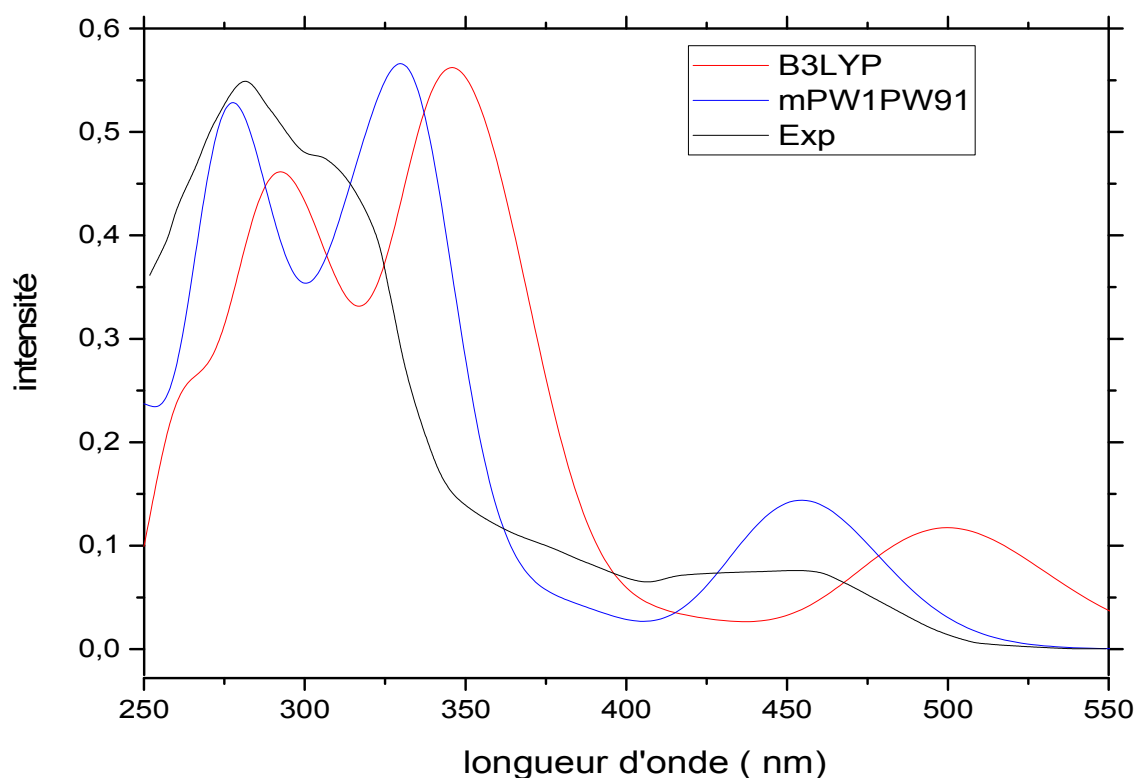


**Figure 15** : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate] (en bleu) et les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau TD-DFT/mPW1PW91.

### 3-4/Etude comparative entre les fonctionnelles et le spectre expérimentale

On remarque sur la figure 16 que le spectre calculé avec la fonctionnelles mPW1PW91 et le spectre expérimental débutent à 550 nm simultanément, Tandis que le spectre B3LYP débute à 600 nm. Donc on peut dire que la fonctionnelle mPW1PW91 reproduit mieux le spectre expérimental dans cette partie. On observe aussi que les deux spectres (B3LYP et mPW1PW91) possèdent trois bandes alors que le spectre expérimental possède deux bandes et un épaulement. On remarque que le gap énergétique pour la fonctionnelle B3LYP ( $\Delta E = 3.033 \text{ eV}$ ) et pour la fonctionnelle mPW1PW91 ( $\Delta E = 3.462 \text{ eV}$ ) ceci défini 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 :

**B3LYP < mPW1PW91**



**Figure 16** : spectre théorique d'absorption électronique du complexe [ Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>picolinate] obtenu au niveau TD-DFT avec les fonctionnelles B3LYP (rouge)mPW1PW91 (bleu)et le spectre expérimentale ( noir )

### Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singlets les plus bas de complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>picolinate], nous avons utilisé les méthodes DFT /TD DFT avec les deux fonctionnelles hybrides B3LYP et mPW1PW91. Les calculs d'optimisations de géométrie, donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Nous avons déterminé la nature des orbitales frontières du complexe avec les deux fonctionnelles. Les orbitales occupées sont généralement délocalisées sur les ligands phényl pyridine et centrées sur le métal, tandis que les orbitales inoccupées délocalisées uniquement sur les ligands phényl pyridine. Les états excités singlets du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>picolinate] calculées avec les deux fonctionnelles possèdent un caractère mixte entre le caractère de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT) et le caractère de transfert de charge entre ligand (LLCT) avec des coefficients différents, les spectres obtenus théoriquement du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>picolinate] avec les deux fonctionnelles possèdent la même allure que le spectre expérimental.

## Bibliographie

- [1] Jia –XinXu, et al., *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 123
- [2] : F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [3] : E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, 361 (1926).
- [4] : M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 489 (1927).
- [5] : D.R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [6] : Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1833-1846.
- [7] : Rivail J.L., « *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* », 2ème édition 1998.
- [8] : Møller C., Plesset M.S., *Phys. Rev.* 1934, 46, 618-622.
- [9] : Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A., 1986, New York.
- [10] : Cizek J., *Journal of Chemical Physics*, 1966, 45, 4256-4268.
- [11] : Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864-871.
- [12] : Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133–A1138.
- [13] : P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [14] : W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [15] : D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23, 5048 (1980).
- [16] : J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [17] : E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1001 (1934).
- [18] : L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [19] : J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [20] : A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 1372–1377 )
- [21] : A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, 1993, p. 5648
- [22] : « Most Cited Journal Articles 2004-Chemistry and Related » [archive], American Chemical Society (consulté le 10 août 2010)
- [23] : « CAS Science Spot light Most Cited Chemistry and Related science » [archive], American Chemical Society (consulté le 10 août 2010)
- [24] : J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 45, 1992, p. 13244
- [25] : A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, American Physical Society, vol. 38, n° 6, 1988, p. 3098-3100
- [26] : Base de données comprenant 56 énergies d'atomisation, 42 potentiels d'ionisation, 8 affinités protoniques et les énergies atomiques des 10 atomes des deux premières rangées du

tableau périodique, ayant servi à J. Pople et collaborateurs pour construire leur méthode Gaussian-1

- [27] : E. Antoncik. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 10 :314–320, 1959.
- [28] : J. C. Phillips and L. Kleinman, 116 :287, 1959.
- [29] : M. Barysz and Y. Ishikawa. *Relativistic Methods for Chemists*. Springer, 2010.
- [30] : P. Durand and J.C. Barthelat. *Theoretical Chemical Acta*, 38 :283–302, 1975.
- [31] : Y.S. Lee P.A. Christiansen and K. S. *The Journal of Chemical Physics*, 82 :4445–44450, 1979.
- [32] : U. Wedig M. Dolg and all. *The Journal of Chemical Physics*, 86 :866, 1987.
- [33] : M. Dolg A. Bergner and all. *Molecular Physics*, 80 :1431–1441, 1993.
- [34] : F. GUEDIRA. *Spectroscopie Ultraviolette Université Mohammed V-Agdal / FSR/ Master de sciences analytiques*.
- [35] : F. GUEDIRA. *Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/ Filière SMC/ S4 / Module 14*.
- [36] : Marie-Pierre Gageot *spectroscopie optique Année Universitaire 2007-2008*.
- [37] : E. Brémond. *Thèse de doctorat, Univ Pierre et Marie Curie Paris VI*.

## Résumé

L'objectif principale de ce travail est l'étude théorique des propriétés géométriques, orbitales et du spectre d'absorption électronique du complexe [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy)<sub>2</sub>picolinate]. Nous avons utilisé les méthodes DFT et TD-DFT avec les deux fonctionnelles B3LYP et mPW1PW91. On a étudié le spectre d'absorption dans le domaine UV-visible. Les énergies des transitions verticales des états excités singulets les plus bas du complexe et les forces d'oscillateur correspondantes, ont été calculées au niveau TD-DFT/B3LYP/ mPW1PW91. Les calculs d'optimisations de géométrie, donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Pour les angles la fonctionnelle B3LYP est en bon accord avec l'expérience que la fonctionnelle mPW1PW91. Mais pour les liaisons la fonctionnelle mPW1PW91 est meilleur. Les orbitales occupées sont généralement délocalisées sur les ligands phényl pyridine et centrées sur le métal, tandis que les orbitales inoccupées sont délocalisées uniquement sur les ligands phényl pyridine. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats expérimentaux

## Abstract

The main objective of this work is the theoretical study of the geometric, orbital and electron absorption spectrum properties of the complex [Ir (5-NO<sub>2</sub>-ppy) 2picolinate]. We used the DFT and TD-DFT methods with the two functional B3LYP and mPW1PW91. The absorption spectrum in the UV-visible domain was studied. The energies of the vertical transitions of the lowest singlet excited states of the complex and the corresponding oscillator forces were calculated at the TD-DFT / B3LYP / mPW1PW91 level. Calculations of geometry optimizations generally give satisfactory and close results to the experimental results. For angles the functional B3LYP is in good agreement with the experience that the functional mPW1PW91. But for the connections the functional mPW1PW91 is better. The occupied orbitals are generally delocalized on the phenyl pyridine and metal-centered ligands, while the unoccupied orbitals are delocalized only on the phenyl pyridine ligands. The results obtained were compared with the experimental results