

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^{elle} Fetati Nor El houda

Sur le thème

**Etude théorique des caractères des états excités les
plus bas d'un complexe
d'Iridiumcyclométalantluminescent**

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

Messkine Mohamed	Président	M.C.A	U. Saida	Président
Brahim Houari	Encadrant	M.C.A	U. Saida	Encadrant
Guendouzi Abdelkrim	Examineur	M.C.A	U. Saida	Examineur
Hadji Djebar	Examineur	M.C.B	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Mr : **H BRAHIM** son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu' il ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs proposition.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à réalisation de ce travail.

Merci.....

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

à Mes parents :

Ma mère, qui a oeuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et soeurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Ames proche amis et mes collègues : amina ; warda ; sarraaicha ; hanane ; nourddine ; houssin.

A tout ma promotion de spectroscopie

A tout ma famille Fetatiet Bahoussi

Nour El Houda

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableaux 3.1: Les paramètres géométriques calculés ; et expérimentaux du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)** (les longueurs en Å et les angles en degré °).

Tableaux 3.2 : Les énergies et les caractères des orbitales **HOMO** et **LUMO** de fonctionnelle **B3LYP** du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**.

Tableaux 3.3: Les énergies et les caractères des orbitales **HOMO** et **LUMO** de la fonctionnelle **BPE0** du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**.

Tableaux 3.4 : Les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)** et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau **TD-DFT/B3LYP**.

Tableaux 3.5 : Les énergies des transitions verticales (cm⁻¹ et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)** et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau **TD-DFT/PBE0**.

Liste des figures

Figure 1.1. :Exemple de décomposition d'un rayonnement discontinu en spectre.

Figure 1.2: Une lumière monochromatique traversant une solution absorbante.

Figure 1.3:Différentes transitions électroniques et les niveaux d'énergie.

Figure 1.4 :Excitation.

Figure 1.5 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

Figure 1.6 :Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

Figure 1.7: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

Figure 3.1 :Structure géométrique du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**.

Figure 3.2 :Les iso-surfaces des orbitales frontières du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**

Figure 3.3 : Spectre d'absorption électronique expérimentale du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**

Figure 3.4 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)** (en les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau **TD-DFT/B3LYP**.Le spectre expérimental (en rouge)

Figure 3.5 :Spectre théorique d'absorption électronique du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**(en vert) et les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau **TD-DFT/PBE0**.Le spectre expérimental (en rouge)

Figure 3.6:Spectre théorique d'absorption électronique du complexe **(ptfmppy)2Ir(pic)**obtenu au niveau **TD-DFT** avec les fonctionnelles **B3LYP** (vert) , **PBE0** (bleu) et le spectre expérimentale (rouge).

Liste d'abréviation

B3LYP: Becke -3 paramètres-Lee, Yang, Parr.

PBE0: Une fonctionnelle hybride Perdew-Burke-Ernzerho.

PCM: Le modèle continu de solvation (PCM en anglais pour Polarizable Continuum Model).

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

TD-DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.

LDA: Approximation de la densité locale.

GGA: Approximation des gradients généralisées.

HOMO: La plus haute orbital moléculaire occupée.

LUMO: La plus basse orbital moléculaire inoccupée.

MLCT: Le transfert de charge du métal vers le ligand.

LMCT: Le transfert de charge du ligand vers le métal.

XLCT: Le transfert de charge du l'orbital n d'iode vers le ligand.

LLCT: Le transfert de charge ligand à ligand.

MC: La transition centrée sur le métal.

LC: La transition centrée sur le ligand.

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
<i>Introduction</i>	01
Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie	
1.1 La spectroscopie.....	04
1.2 Types de Spectroscopie.....	05
1.3 Spectroscopie d'absorption dans l'uv-visible.....	07
1.3.1 Domaine spectral	08
1.4 Spectre électromagnétique	08
1.5 Loi d'absorption du rayonnement.....	09
1.6 PRESENTATION D'UN SPECTRE.....	10
1.6.1 Les abscisses.....	10
1.6.2 Les ordonnées.....	10
1.6.3 Spectres de raies.....	11
1.6.4 Spectres de bandes.....	11
1.6.5 Allure du spectre.....	11
1.7 SPECTRE D'ABSORPTION	12
1.8 Les transitions électroniques.....	12
1.8.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	13
1.8.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$	13
1.8.3 Transition ($n \rightarrow \pi$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$).....	13
1.8.4 Transition d-d.....	13
1.9 Les transitions électroniques dans les complexes.....	14
1.9.1 Les états excités des composés de coordination.....	14
1.9.2 Le mécanisme de transfert de l'état excité.....	14

1.9.3 Les états excités centrés.....	15
1.9.4 Les états excités de transfert de charge.....	15
1.9.4.1 : Charge est transférée entre le métal et le ligand.....	15
1.9.4.2 La charge est transférée entre les ligands.....	16
1.10 Intensité des bandes d'absorption	16
1.10.1 Force d'oscillateur.....	16
1.10.2 Bande d'absorption.....	17

Chapitre II : Méthodologie

2.1 Le théorique général sur l'hamiltonien.....	20
2.1.1 L'équation de Schrödinger	20
2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	21
2.1.3 Approximation de Hartee.....	23
2.1.4 L'approximation de Hartree-Fock.....	24
2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT).....	26
2.2.1 Origine de la DFT.....	26
2.2.2 Cadre de la DFT.....	27
2.2.3 a)- La Densité électronique.....	27
2.2.3 b)- Définition de la Densité électronique.....	27
2.2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
2.2.4 a)-Premier théorème.....	28
2.2.4.b)-Deuxième théorème.....	29
2.2.5 Les équations de Kohn et Sham.....	30
2.3 Différents types de fonctionnelles.....	31
2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	31
2.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	32
2.3.3 Les fonctionnels hybrides.....	33
2.3.4 Les bases d'orbitales.....	34
2.3.5 Les pseudos potentiels de cœur.....	36

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT).....	37
---	-----------

Chapitre III : Resultats et discussions

3.1 Etude géométrique	40
3.2 Etude orbitaire.....	42
3.3. Etude théorique du spectre d'absorption électronique- Etude TD DFT	44
a) Spectre expérimental.....	44
b) Spectre TD-DFT/B3LYP.....	44
c)-Spectre TD-DFT/ PBE0.....	50
d) Etude comparative entre les résultats obtenus et l'expérience..	53
Conclusion générale.....	55

Résumé

Introduction :

L'interaction de la lumière avec la matière donne lieu à une multitude de phénomènes physiques et chimiques qui appartiennent à deux domaines voisins, **la photophysique** et **la photochimie**. L'étude des processus physiques de l'interaction lumière-matière relève de la photophysique, alors que l'étude des transformations chimiques induites par la lumière est le domaine de la photochimie proprement dite. Ces deux domaines sont indissociables. L'interaction lumière-matière est une science largement multidisciplinaire, tant au niveau de ses fondements que de ses applications. Elle est au croisement de plusieurs disciplines comme la chimie, la physique, la science des matériaux, les sciences de l'environnement, la biologie et la médecine. Elle est en action depuis les débuts de l'Univers, et notre vie de tous les jours dépend de processus photophysiques et photochimiques naturels tels que la photosynthèse ou la vision. De nombreux objets qui nous entourent résultent de processus mettant en jeu l'action de la lumière et des dispositifs de plus en plus nombreux exploitent des phénomènes photophysiques ou photochimiques, que ce soit dans l'industrie ou encore à l'hôpital.

La photophysique et **la photochimie** sont des sciences modernes, en pleine expansion. La lumière n'est pas seulement un vecteur d'énergie, qui ouvre une nouvelle dimension dans les processus physico-chimiques, elle est aussi un vecteur d'information qui permet d'acquérir, stocker, transférer des signaux. Ces deux voies sont en plein développement car nous avons besoin dans un avenir immédiat, d'une part, d'utiliser l'énergie solaire et, d'autre part, de diminuer, jusqu'à l'échelle de la molécule unique, la taille des dispositifs utilisés dans les technologies de l'information et de la communication.[1]

Les complexes de métaux de transition possèdent un nombre très varié de propriétés photochimiques à cause de la diversité des combinaisons possibles entre un ou plusieurs centres métalliques et une infinité de ligands. Récemment [2] **Seong-Jae Yun** et ses collaborateurs ont étudié expérimentalement les propriétés photophysiques d'une série de complexes **d'iridium(III) cyclométallants luminescents (ptfmpy)₂Ir(pic)(Ir1)**, **(dfptfmpy)₂Ir(pic)(Ir2)**, et **(tfptfmpy)₂Ir(pic)(Ir3)**. Ils ont étudié leurs propriétés phosphorescentes et leurs applications comme diodes électroluminescentes organiques (**phOLED**). Les structures monocristallines à rayons X montrent que les cations

d'Iridium(III) dans le complexe **Ir1** adoptent des géométries à six coordonnées impliquant deux carbones et deux azotes de phényle-pyridine, et un atome de **N** et un **O** de picolate, et adopte ainsi une géométrie octaédrique déformée. L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, orbitales et le spectre d'absorption électronique du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)**, [ptfmpy = 5-(trifluorométhyle)-2-(phényl)pyridine] afin d'interpréter mieux les résultats expérimentaux.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres :

*D*ans le premier chapitre, on présente des définitions générales sur la spectroscopie électronique et sur les complexes des métaux de transition. Dans le deuxième chapitre, on donne les principes des méthodes de chimie quantique utilisées. Dans le troisième chapitre, nous discuterons les principaux résultats obtenus. Ces résultats seront comparés aux résultats expérimentaux. À la fin nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I :
Généralités sur la spectroscopie

1.1 La spectroscopie :

La spectroscopie est une technique d'analyse basée sur l'étude des spectres optiques, qui est utilisée pour identifier ou quantifier des substances inconnues, que ce soit sous formes liquide, solide ou gazeuse. Elle a des applications dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie.

La spectroscopie est basée sur la décomposition de la lumière, permettant d'observer et de quantifier les longueurs d'onde (fréquences) qui la constituent. La lumière d'une source quelconque peut être décomposée par un **spectromètre** (ou **spectroscope**) en une suite continue ou discontinue de radiations monochromatiques correspondant chacune à une vibration de fréquence ν bien déterminée. Une telle vibration se propage dans le vide à la vitesse c qui est la même pour toutes les radiations. La longueur d'onde λ et la fréquence ν d'une telle radiation monochromatique sont liées par la relation $c = \nu \cdot \lambda$. Dans un milieu d'indice de réfraction n , la vitesse de propagation est réduite à $v = c/n$. Elle dépend de la fréquence ν car l'indice de réfraction des matériaux est généralement dépendant de la longueur d'onde: $n = n(\lambda)$.

L'ensemble des fréquences émises ou absorbées par un élément constitue son spectre optique, qui est propre à chaque élément chimique. On peut faire de la spectroscopie en absorption, où l'on observe et quantifie les longueurs d'onde absorbées par la substance en question lorsqu'elle est illuminée par une source de lumière de spectre connu, ou de la spectroscopie d'émission, où l'on s'intéresse au spectre de la lumière émise par la substance.

1.2 Types de Spectroscopie :

➤ **Rayon X :**

Des Rayons X de l'énergie suffisante sont employés pour exciter les électrons de shell intérieure dans les atomes d'un échantillon. Les électrons entrent aux orbitales externes puis vers le bas dans les shell intérieures évacuées et l'énergie dans ce procédé de déexcitation est émise comme radiothérapie.

Les énergies d'absorption ou d'émission sont caractéristiques de l'atome particulier et les variations d'énergie de petit peuvent se produire qui sont caractéristiques de la métallisation chimique particulière. Les fréquences de Rayon X peuvent être mesurées et l'absorption de Rayon X et la spectroscopie d'émission est employée pour déterminer la métallisation élémentaire de composition et de produit chimique.

En cristallographie de Rayon X, des matériaux cristallins s'analysent en étudiant la voie qu'ils dispersent des Rayons X les ont visés. Connaître la longueur d'onde des Rayons X d'incident permet le calcul et éventuellement les intensités des Rayons X dispersés donnent des informations sur les positions atomiques et leur arrangement dans la structure cristalline.

➤ **Flamme :**

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

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

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

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

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

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

Ceci est utilisé pour analyser les éléments métalliques solides ou les échantillons non métalliques rendus conducteurs en étant meulé avec la poudre de graphite. L'Analyse exige réussir une étincelle électrique par elle pour produire une chaleur qui excite les atomes. Les atomes enthousiastes émettent la lumière des longueurs d'onde caractéristiques qui peuvent être trouvées utilisant un monochromateur.

L'Analyse de ces éléments métalliques dans les échantillons solides est tout qualitatifs que les conditions d'étincelle ne sont pas bons surveillés dans l'ensemble cependant l'usage récent introduit des sources d'étincelle concernant des données quantitatives réglées de rendements de débits.

➤ **Visible/Ultra violet (UV) :**

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

La spectroscopie UV peut être employée pour mesurer la concentration de la protéine et de l'ADN dans une solution. Beaucoup d'acides aminés (tryptophane y compris) absorbent la lumière dans le domaine de 280 nanomètre tandis que l'ADN absorbe la lumière dans le domaine de 260 nanomètre. Utilisant cette connaissance indique le taux de 260/280 absorbance de nanomètre comme bon indice de la pureté relative d'une solution en termes

de ces entités. La spectroscopie UV peut également être employée pour analyser la fluorescence d'un échantillon sous forme de la spectroscopie d'absorption.

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

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

➤ **Résonance magnétique nucléaire :**

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

1.3 Spectroscopie d'absorption dans l'uv-visible :

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

1.3.1 Domaine spectral :

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

Proche IR 1000 nm (10 000 cm⁻¹)

Rouge 700 nm

Orangé 620 nm

Vert 530 nm

Bleu 470 nm

Violet 420 nm

Proche UV 400-200 nm

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

1.4 Spectre électromagnétique :

Un spectre électromagnétique est la décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en terme de fréquence ν (ou longueur d'onde λ) ou d'énergie des photons E , les deux grandeurs étant liées par la constante de Planck h : $E = h \cdot \nu$. Un rayonnement peut comporter toutes les fréquences (ou toutes les longueurs d'ondes) dans un intervalle donné. On dit alors qu'il présente un spectre continu. Ainsi, la lumière solaire présente un spectre continu, de l'ultraviolet à l'infrarouge en passant par le visible. D'autres sources, par contre, émettent un rayonnement à spectre discontinu (figure 1.1). C'est le cas, par exemple, de la lumière émise par une décharge électrique dans un gaz.

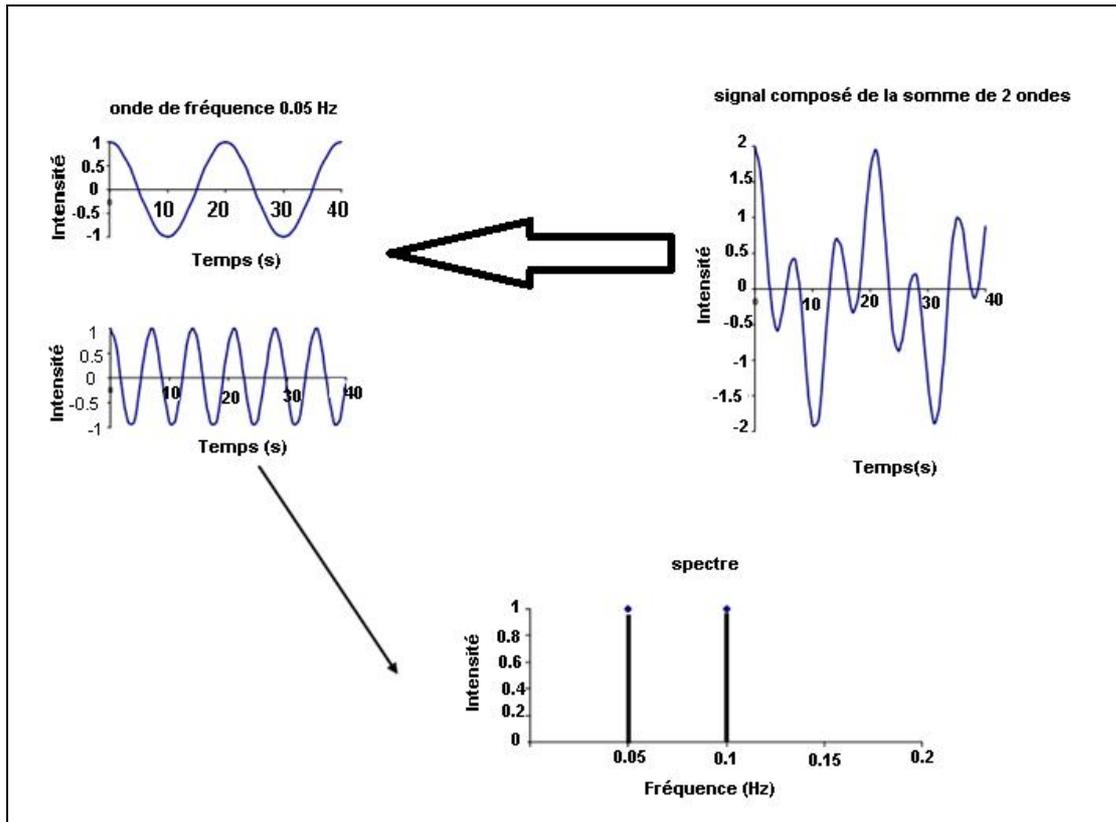


Figure 1.1. : Exemple de décomposition d'un rayonnement discontinu en spectre.

1.5 Loi d'absorption du rayonnement :

Loi de Beer-Lambert :

L'analyse quantitative est possible en considérant les bandes les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation [39]:

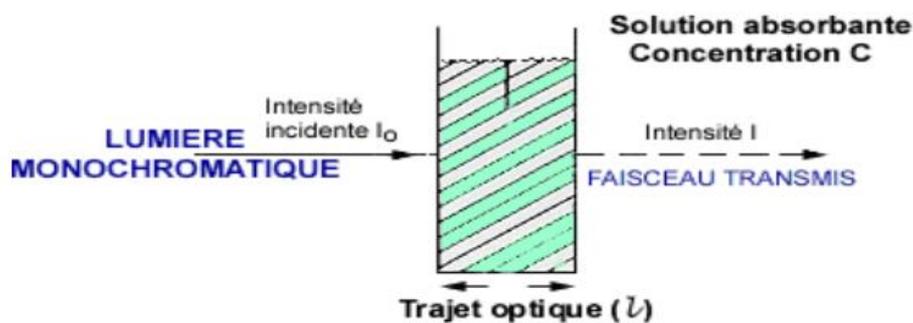


Figure 1.2: Une lumière monochromatique traversant une solution absorbante

$$A = \xi \cdot C \cdot L = \log T = \log(I_0 / I) \dots (1.1)$$

Avec:

A : Absorbance.

C : Concentration molaire.

ξ : Coefficient d'absorption.

L : Epaisseur de la cuve.

T: Transmittance.

I_0 : radiation incidente.

I : radiation transmise.

❖ Validité de la loi de Beer-Lambert :

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

1.6 PRESENTATION D'UN SPECTRE :

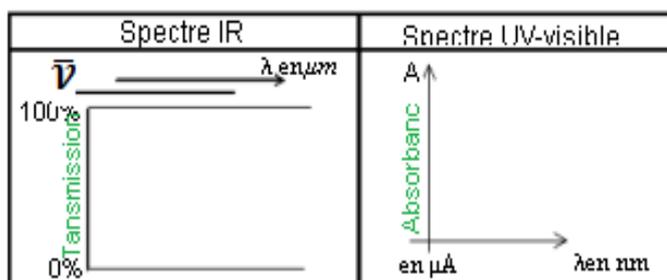
1.6.1 Les abscisses :

On porte :

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

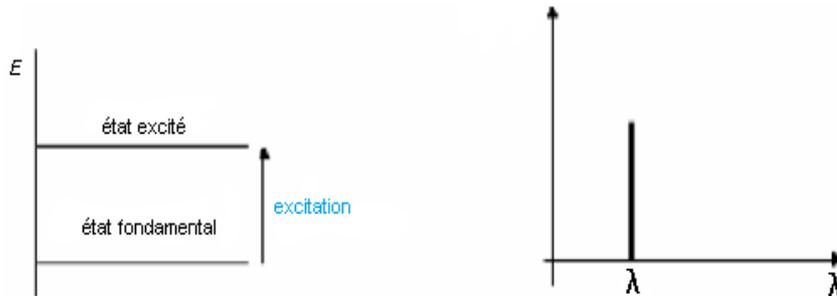
1.6.2 Les ordonnées :

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



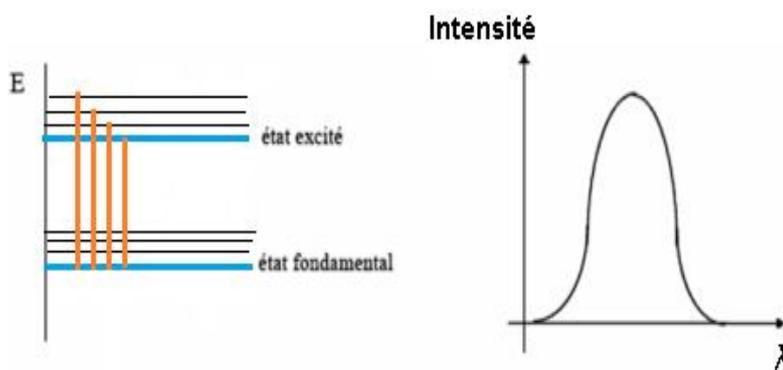
1.6.3 Spectres de raies :

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



1.6.4 Spectres de bandes :

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



1.6.5 Allure du spectre :

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

Une fonction gaussienne a pour expression :

$$f(\lambda, \lambda_0, \delta) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta} \right)^2 \right] \dots\dots(1.2)$$

1.7 SPECTRE D'ABSORPTION :

Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} , nm(ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} ($A = \epsilon l C$). La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur (ϵ) permet de savoir si la transition est permise ou interdite.

1.8 Les transitions électroniques :

Lorsqu'un composé organique absorbe un rayonnement lumineux dans le domaine UV et visible, les électrons situés dans les orbitales (n) et (σ) passent de l'état stationnaire à un état énergétique plus élevé (Figure :1.3). Les différents types de transitions électroniques dans ce domaine sont :

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$, (2) $\pi \rightarrow \pi^*$, (3) $\sigma \rightarrow \pi^*$, (4) $n \rightarrow \pi^*$

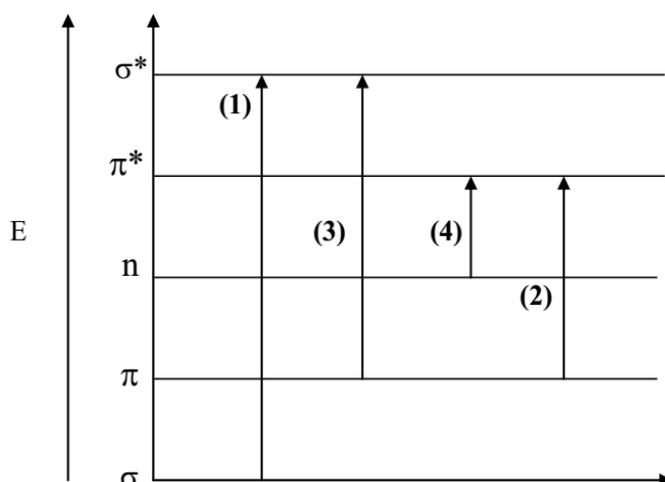


Figure 1.3: Différentes transitions électroniques et les niveaux d'énergie

1.8.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

Dans cette transition les électrons en absorbant le rayonnement passent de l'état de transition (σ) à l'état transition excité (σ^*).

L'énergie nécessaire pour cette transition est très élevée par rapport aux autres transitions.

1.8.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Ces transitions se passent dans les composés saturés qui contiennent des atomes dont les électrons sont de type (n) comme l'oxygène et l'azote.

L'énergie nécessaire pour ces transitions est moins faible que celle précédente.

1.8.3 Transition ($n \rightarrow \pi$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) :

La plupart des applications spectrales d'absorptions des composés organiques se basent essentiellement sur les transitions du type ($n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \pi^*$) car l'énergie nécessaire pour la formation des pics d'absorption dans le domaine de longueur d'onde entre (200 – 800 nm) est pratiquement convenable. Les deux transitions se font dans les sites non saturés qui contiennent des orbita (π) d'où elles nécessitent une énergie plus faible.

1.8.4 Transition d-d :

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique).

On parle de transition d-d. Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100 $\text{L.Mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$: Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand.

1.9 Les transitions électroniques dans les complexes :

1.9.1 Les états excités des composés de coordination :

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

1.9.2 Le mécanisme de transfert de l'état excité :

La base des composés actifs photochimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la **HOMO** (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la **LUMO** (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur) [3]. Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les réactions obtenues sont totalement différentes de celles obtenues avec l'état fondamental de la molécule. Si aucune interaction n'est présente, la désactivation se fera donc par dégagement de chaleur ou par émission d'un photon, la luminescence.

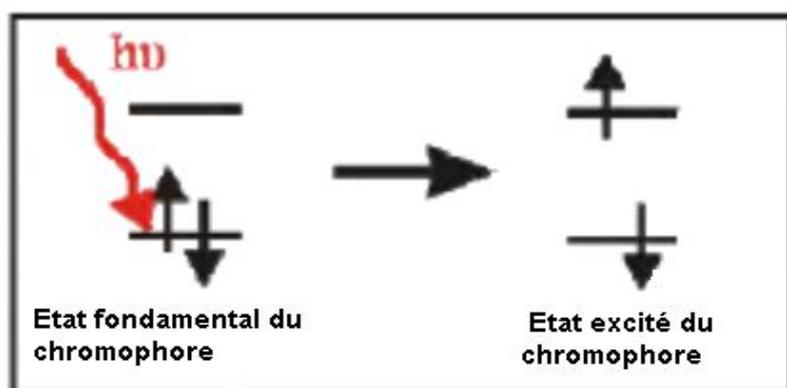


Figure (1.4) : Excitation

1.9.3 Les états excités centrés :

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

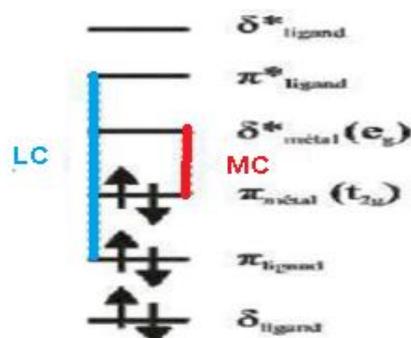


Figure 1.5. Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées.

1.9.4 Les états excités de transfert de charge :

1.9.4.1 : Charge est transférée entre le métal et le ligand :

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

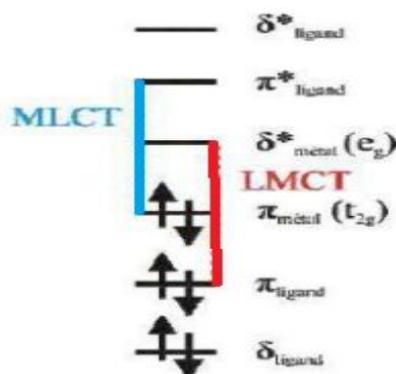


Figure 1.6 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.

Dans le cas du transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT), le métal joue le rôle d'accepteur d'électrons et le ligand doit être plutôt réducteur en jouant le rôle de donneur d'électrons. Pour le transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), cette fois c'est le métal qui est riche en électrons et le ligand va jouer le rôle d'accepteur d'électrons.

L'orbitale la plus basse en énergie inoccupée (LUMO) du ligand, va être assez basse en énergie et proche de l'orbitale donneuse (HOMO) du métal pour que le transfert de charge ait lieu.

1.9.4.2 La charge est transférée entre les ligands :

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

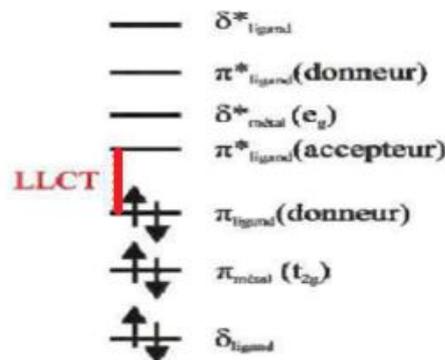


Figure 1.7: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.

1.10 Intensité des bandes d'absorption :

1.10.1 Force d'oscillateur :

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

$$dI = -I\alpha(\omega)dl \dots (1.3)$$

I : est l'intensité lumineuse du rayon incident

α : le coefficient d'absorption.

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

$F_{i \rightarrow j}$ suivant la relation :

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{\pi e^2}{hc^2 m_e \bar{\omega}} f_{i \rightarrow j} \dots (1.4)$$

Avec :

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

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

$$\frac{c^2 m_e}{N_i \pi^2} \int_{\omega} \alpha(\omega) d\omega \dots (1.5)$$

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

$$\alpha(\omega) = \epsilon(\omega) c_g \ln 10 \dots (1.6)$$

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

1.10.2 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 $\omega_0 \rightarrow 0$.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

Cette intensité est donnée par le coefficient d'absorption molaire à cette même position [4]. La statistique a montré que le profil modèle de ces bandes d'absorption était à mi-chemin entre le profil gaussien et le profil lorentzien. 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 :

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}} \dots (1.7)$$

Où

μ : est l'espérance mathématique.

σ : est l'écart type.

Et la fonction lorentzienne par l'équation suivante :

$$L(X) = \frac{\frac{2}{\pi r}}{1 + \left(\frac{X-X_0}{r/2}\right)^2} \dots (1.8)$$

Chapitre II :

Méthodologie

2.1 Le théorique général sur l'hamiltonien :

2.1.1 L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1926, est une équation fondamentale en physique quantique non-relativiste. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non-relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique.

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

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \dots (2.1)$$

Un hamiltonien complet décrivant les particules d'un système moléculaire complexe (plusieurs atomes) peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ext} \dots (2.2)$$

Avec:

- \mathbf{T}_e et \mathbf{T}_N les expressions décrivant le comportement cinétique des électrons et des noyaux respectivement.

- \mathbf{V}_{eN} correspond au potentiel attractif ressenti par les électrons placés dans le champ positif des noyaux.

- \mathbf{V}_{NN} et \mathbf{V}_{ee} sont respectivement les potentiels électrostatiques répulsifs noyau-noyau et électron-électron.

- \mathbf{V}_{ext} est le potentiel extérieur imprimé par l'environnement sur les particules du système. Il peut s'agir par exemple d'un effet de solvant.

Appliquons quelques simplifications afin d'obtenir une résolution plus facile de l'équation de Schrödinger :

➤ Absence de champ externe :

On considère dans un premier temps que notre système est isolé et qu'aucun champ externe ne vient perturber notre hamiltonien. Soit $\mathbf{V}_{ext} = \mathbf{0}$.

L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathbf{H}=\mathbf{T}_e+\mathbf{T}_N+\mathbf{V}_{eN}+\mathbf{V}_{NN}+\mathbf{V}_{ee}\dots(2.3)$$

Avec :

$\mathbf{T}_e=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2$;est l'ènergie cinétique des èlectrons.

$\mathbf{T}_N=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{N=1}^{N_N}\frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'ènergie cinétique des noyaux.

$\mathbf{V}_{nn}=\sum_{N=1}^{N_N}\sum_{N'<N}\frac{e^2Z_NZ_{N'}}{|R_N-R_{N'}|}$; est l'ènergie potentielle l'interaction entre les noyaux.

$\mathbf{V}_{ee}=\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j<i}\frac{e^2}{|\bar{r}_i-\bar{r}_j|}$; est l'ènergie potentielle l'interaction entre les èlectrons.

$\mathbf{V}_{en}=\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{N=1}^{N_N}\frac{Z_Ne^2}{|R_N-\bar{r}_i|}$; est l'ènergie potentielle l'interaction (èlectrons- noyaux).

Pour connaître l'ènergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette èquation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La possibilité de traiter séparément les èlectrons et les noyaux d'un système réel constitue l'approximation adiabatique de *Born* et *Oppenheimer* à cause de la grande différence de leurs masses respectives. Ainsi, ces èlectrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. La configuration électronique peut être ainsi considérée comme complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les noyaux durant leurs déplacements et donc, résoudre deux èquations de Schrödinger : l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique.

On recherche alors une solution de la fonction $\Psi(\{\bar{\mathbf{r}}_j\},\{\bar{\mathbf{R}}_I\})$ sous la forme :

$$\psi_n(\{\bar{\mathbf{r}}_j\},\{\bar{\mathbf{R}}_I\}) = \phi_{\bar{\mathbf{R}}_n}(\{\bar{\mathbf{r}}_j\})\chi(\{\bar{\mathbf{R}}_I\})\dots\dots\dots(2.4)$$

Où $\chi(\{\bar{\mathbf{R}}_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi_{\bar{\mathbf{R}}_n}(\{\bar{\mathbf{r}}_j\})$: est la fonction d'onde électronique correspondant aux position $\bar{\mathbf{R}}_N$ des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien \mathbf{H} sous la forme :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N}{m_N} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i \sum_{N'=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\bar{\mathbf{R}}_N - \bar{\mathbf{R}}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\bar{\mathbf{R}}_N - \bar{\mathbf{r}}_i|} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{r}}_j|} \right\} \dots \dots (2.5)$$

On fait apparaitre un opérateur électronique \mathbf{H}_{el} de la forme :

$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\bar{\mathbf{R}}_N - \bar{\mathbf{R}}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{1}{|\bar{\mathbf{R}}_N - \bar{\mathbf{r}}_i|} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\bar{\mathbf{r}}_i - \bar{\mathbf{r}}_j|} \dots \dots (2.6)$$

Si on remplace (1.4) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$\mathbf{H}_{el} \phi_{\bar{\mathbf{R}}_N}(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) = E_{el}(\{\bar{\mathbf{R}}_N\}) \phi_{\bar{\mathbf{R}}_N}(\{\bar{\mathbf{r}}_i\}) \dots \dots (2.7)$$

La fonction $\phi_{\bar{\mathbf{R}}_N}(\{\bar{\mathbf{r}}_i\})$ est une fonction propre de l'opérateur \mathbf{H}_{el} avec la valeur propre $E_{el}(\{\bar{\mathbf{R}}_N\})$ pour des positions $(\{\bar{\mathbf{R}}_N\})$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type de Schrödinger.

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N}{m_N} + E_{el}(\{\bar{\mathbf{R}}_N\}) \right] \chi(\{\bar{\mathbf{R}}_I\}) = E_{nucl}(\{\bar{\mathbf{R}}_N\}) \dots \dots (2.8)$$

Où $E_{el}(\{\bar{\mathbf{R}}_N\})$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (1.7), et E_{nucl} l'énergie des noyaux.

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les noyaux sont considérés comme « gelés », leur mouvement n'est pas pris en compte. Il reste donc à résoudre l'équation pour l'hamiltonien électronique $\mathbf{H}_{el}(\{\bar{\mathbf{R}}_N\})$, où les $(\{\bar{\mathbf{R}}_N\})$ sont des paramètres fixés pendant les calculs.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer est adiabatique et permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, "l'équation électronique" restant à résoudre demeure encore un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu de façon assez aisée. Des approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre « **effectivement** » l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

2.1.3 Approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. *Douglas Hartree* (1927) [5] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \dots \dots \dots (2.9)$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree [6] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{\text{HP}}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2; \dots \dots \mathbf{x}_N) = |\varphi_i(\mathbf{x}_1)\varphi_j(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_k(\mathbf{x}_N)| \dots \dots (2.10)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [7]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [8]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [9] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

2.1.4 L'approximation de Hartree-Fock

Cette méthode recherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [10], l'ion doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [11]. Dans le schéma de Hartree Fock, on utilise une approximation pour la fonction d'onde poly-électronique. Pour ce faire, on fait appel à la méthode du déterminant de Slater qui permet de résoudre le problème électronique dans le cas le plus général.

On définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N sur N spin-orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [12].

$$\chi(\bar{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (2.11)$$

Où $\sigma = \alpha, \beta$

$\phi(\mathbf{r})$ est l'orbitale, $\sigma(\mathbf{r})$ est le spin.

Les fonctions de spin sont orthonormalisées :

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \text{ et } \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad \dots \dots (2.12)$$

Les spin-orbitales sont construits de manière qu'ils soient orthogonales :

$$\int \chi_j^*(\bar{x}) \chi_i(\bar{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \dots \dots (2.13)$$

Avec : $\delta_{ij} \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \dots \dots (2.14)$

On écrit le déterminant de Slater comme [13]

$$\psi_0 = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \dots\dots\dots(2.15)$$

Ou bien on utilise la notation avec les éléments diagonaux :

$$\phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \{ \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \dots \dots \chi_N(\vec{x}_N) \} \dots\dots\dots(2.16)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées. La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change de signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Une propriété importante du déterminant de Slater est le théorème d'expansion : Les déterminants de Slater construits sur une base complète de spin-orbitales forment une base complète pour les fonctions antisymétriques à N fermions.

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminants de Slater [12]. L'étape suivante consiste à utiliser le principe variationnel pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier le $\{\chi_i\}$ (à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [16]:

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \dots\dots\dots (2.17)$$

Qui est :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} | \phi_{SD} \rangle \dots\dots\dots (2.18)$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier terme est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes.

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_X[\phi_{SD}] \dots \dots \dots (1.19)$$

Le premier terme est la contribution de Hartree.

Le deuxième terme l'intégrale d'échange. [14]

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de Ψ , ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs.

2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [17, 18, 19, 20] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [18,19]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

2.2.1 Origine de la DFT :

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par **Llewellyn Thomas** [21] et **Enrico Fermi** [22, 23, 24]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de **Hartree-Fock** à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de **Pierre Hohenberg**, **Walter Kohn** et **Lu Sham** sont établies le

formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, *Walter Kohn* (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

2.2.2 Cadre de la DFT :

L'objectif principal de **DFT** est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La **DFT** nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\vec{r})$ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*).

Le formalisme de la **DFT** est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [25]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \dots \dots \dots (2.20)$$

Où T : l'énergie cinétique, V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la **DFT**, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

2.2.3 a)- La Densité électronique :

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être localisé au tant que une particule individuelle [38]. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

2.2.3 b)- Définition de la Densité électronique :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [17,18, 19,20]:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)|^2 d\delta_1 d\delta_2 dr_2 \dots dr_N \dots (2.21)$$

2.2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

2.2.4 a)-Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après *Hohenberg et Khonen* considérant un système de N_e électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \dots (2.22)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons.

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par *Hohenberg et Khon* montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c-à-d l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\mathcal{P}(\mathbf{r})] \dots (2.23)$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique déterminée de façon unique l'opérateur hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cette dernière, les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

2.2.4.b)-Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de *Hohenberg et Khon*[26] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche *Hartee-Fock* pour une fonctionnelle de la fonction d'onde.

$\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0\right)$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique .

$$\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0\right) \dots \dots \dots (2.24)$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$; la fonctionnelle $E[\rho]$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E(\rho_0) \min E(\rho) \dots \dots (2.25)$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Khon d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = + \int V_{\text{ext}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \dots \dots (2.26)$$

Dans laquelle $V_{\text{ext}} \rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \dots \dots (2.27)$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{\text{HX}}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Khon* ne donne

aucune indication de la forme de $\mathbf{F}_{\text{HX}}[\mathbf{p}(\mathbf{r})]$ et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour.

Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de *Kohn* et *Sham*[27] présentent la seule solution de ce problème qui sont établies dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn*[28].

2.2.5 Les équations de Kohn et Sham :

L'approche proposée par *Kohn* et *Sham* en 1965 suite aux travaux de *Hohenberg* et *Kohn* peut être résumée par l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\phi_j(\mathbf{r})$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, Les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham[16] :

$$\forall j \in \llbracket 1; N \rrbracket [\mathbf{T}'_e(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (2.28)$$

avec $\mathbf{T}'_e(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ϵ_j l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (2.29)$$

avec $\mathbf{V}_{\text{H}}(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $\mathbf{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [29] :

$$\mathbf{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \dots (2.30)$$

$$\mathbf{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \dots \dots \dots (2.31)$$

A ce stade, la résolution des équations de *Kohn-Sham* est impossible puisque le potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ ne présente pas une formulation explicite. Dans les deux prochaines sections, nous allons préciser le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives de calcul de cette grandeur.

2.3. Différents types de fonctionnelles :

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la **DFT**. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour cela, trois classes de fonctionnelles sont disponibles.

2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation **LDA** est l'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de **LDA** est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point r .

L'approximation **LDA** consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée r_1 . Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctuant assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \dots (2.32)$$

$\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en \vec{r} .

Cet approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes ; Il nous faut de présenter une forme algébrique à E_{xc} qui permettant de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

C'est la fonctionnelle pour laquelle une forme exacte est presque connue, l'approximation **LDA** est basée sur le modèle du gaz d'électron uniforme où le terme $\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ indique l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\mathbf{r})$ de plus, $\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (2.33)$$

Où $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$: fonctionnelle d'échange et $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$: fonctionnelle de corrélation
 Le terme d'échange, communément appelé échange de Dirac [30] (symbolisé par S fait que cette expression fut reprise par Slater) est connu exactement :

$$\epsilon_x^s(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left[\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right]^{1/3} \dots \dots \dots (2.34)$$

La partie corrélation $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ ne peut pas être exprimée exacte . L'approximation de ce terme établie par *Vosko, Wilket Nussair* (VWN) a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par *Ceperly* et *Alder*. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de *Zunger* et *Freeman* [31], ainsi que ceux de *Moruzzi* & al [32]. Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (*Lundqvist* et *March*[33], *Callaway* et *March* [34], *Dreizler* et *Provincia*[35], *Parret* *Yang*[36]). En particulier, l'approximation **LDA** est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

2.3.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [37]. Une autre approximation très intéressante en **LDA** est l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) [38] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

C'est l'approche **GGA**, aussi dénommée approche semi-locale dans la littérature, apparaît déjà dans l'article fondateur de Kohn et Sham et reprise un peu plus tard par *Ma* et *Brueckner* pour construire l'approximation d'Expansion de Gradient (**GEA**). Cependant le trou d'échange, même s'il est mieux modélisé à courte distance que le trou **LDA** présente un sérieux défaut à longues distances, du fait l'apparition de

fonctions oscillantes sans justifications physiques. Il ne respecte pas la règle de normalisation dans le modèle **GGA**. Afin de remédier à ce comportement oscillant à longue distance, l'idée d'une troncature dans l'espace réel se révèle être la base de l'approximation **GGA**.

Dans le même temps *Becke* propose la construction d'une fonctionnelle d'échange avec correction de gradient pour l'approche empirique, qui se révèle être de la même forme que celle proposée par *Perdew*, soit avec l'aide d'un gradient réduit.

Dans cette approximation, l'expression d' E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sera sous la forme suivante [39] :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \dots\dots\dots (2.35)$$

Où $f_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité.

Comme le terme ϵ_{xc}^{hom} en **LDA** (et **LSDA**) est paramétrée, f_{xc} doit être aussi paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction f_{xc} en **GGA** [40, 41, 42]. Ces derniers dépendent du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques, structure de bande). La **GGA** conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

L'approche locale est la mère de toutes les approximations, qui utilise que les densités de spin sous la forme **LSDA**, suivent par l'approximation **GGA** qui amène une meilleure précision.

2.3.3 Les fonctionnels hybrides

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte si on utilise des fonctionnelles **DFT** « pures » (**LDA**, **GGA**) qui traitent le potentiel d'échange-corrélation, alors on fait l'appel aux fonctionnelles appelées « hybrides ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau **DFT**. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué un bon avancé dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère nonlocal à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Afin d'améliorer encore les performances de la **DFT**, une troisième génération de fonctionnelles a été définie. Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local *Hartree-Fock*, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{hypride} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{LDA} + b E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + c E_C^{GGA} \dots \dots \dots (2.36)$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie **GGA**. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (**B3**) ; ainsi, la fonctionnelle **B3LYP** utilise la fonctionnelle **LYP** pour la partie **GGA**. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie **GGA** peut être également les fonctionnelles **PW91** et **PW8**. Ces fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition .

2.3.4 Les bases d'orbitales:

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car la précision des résultats obtenus et le temps de calculs en dépendent. la méthode *Ab initio* permet d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Supposons qu'on cherche à déterminer la fonction d'onde **SCF**(Self Consiste Filld) d'un atome, les orbitales atomiques ressemblent à des fonctions hydrogénoïdes [H, C, N,...], une bonne approximation consiste à exprimer chaque OA comme une combinaison linéaire de fonction hydrogénoïdes. Il y a quatre types de fonction de base utilisées par le de calcul de structure électronique, on intéresse aux deux premiers :

- 1.Orbitale type Stater (**STO**)
2. Orbitale de type Gaussienne (**GTO**)

❖ (**STO**) :

Les coordonnées sphériques sont de la forme suivante :

$$\chi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\xi r) \dots (2.37)$$

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

ξ : L'exposant orbitalaire

n, l, m : nombres quantiques

Y l,m,n: fonction harmonique sphérique

Les fonctions **STO** présentent une décroissance correcte de type exp avec r et une bonne description du comportement des noyaux. Cependant ce type de fonction exp pose une grande difficulté. Dans le calcul des intégrales des molécules de plus de deux atomes, on remplace généralement les fonctions **STO** par une Gaussienne $\exp(-\xi r)$ avec $\xi > 0$

❖ **GTO :**

Les GTO possèdent les formules suivantes :

$$G_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} r^{l-1} \exp(-\xi r^2) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \dots (2.38)$$

les gaussienne **GTO** sont tirées des fonctions **STO** pour les petites distances on peut montrer que :

$$STO = \sum_{i=1}^N d_i GTO \dots (2.39)$$

donc une fonction de **STO** s'écrit comme une combinaison linéaire de fonction **GTO** on dit que on ajuste une **STO** par une combinaison de fonctions gaussiennes on parle alors des base **STO-1G**, **STO-2G**; **STO-3G**, **STO-6G**. On a respectivement $N=1,2,3,6$ pour l'ajustement ; on sait que $N=3$ donne de bonne résultat .

On a le type de base suivant **STO-NG** ($N=1,2,3,6$) c'est base on était populaire dans les année 1980 un problème de c'est base est que l'exposant ξ est fixe quelle que soit la valeur de n ainsi les **OA** (P_x, P_y, P_z) possède les même exposent est son donc identique cela ne permet pas des déformations de noyage électronique dans les direction de chacun de ces orbitale par conséquence on trouve que les fonctions d'onde dans les calculs utilisent les orbital **STO-NG** ne sont anisotrope.

Pour ajuster la forme des **OA** on dit qu'une **OA** est la somme de deux fonctions **STO** qui déferre l'une de l'autre par leur exposons ξ .

Ainsi que : $\phi_{(r)}^{STO} = \phi_{(r_1, \xi_1)}^{STO} = d \phi_{(r_1, \xi_2)}^{STO}$ et on fait varier d pour ajuster la forme de fonction -les bases génèrent de celle des orbital de valence sont représentées de cette manière alors que les orbitales de cœur conservent une représentation à celle de fonction **STO** on parle alors de base Split-Valence.

Notation: N-MPG(6-31G)

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

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

«M,P»: désigne le nombre de fonction gaussienne utilisées par ajuste $\phi_{(r_1, \xi_1)}^{STO}$, $d \phi_{(r_1, \xi_2)}^{STO}$ respectivement pour les orbital de valence.

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

CC-PVDZ

CC-PVTZ

CC-PVQZ

CC-PV5Z

CC-PV6Z

CC: signifier corrélation consiste

PV : pour polarisation de valence

XZ : pour double triple et quarterzeta

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

2.3.5 Les pseudos potentiels de cœur :

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de cœur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de cœur par des potentiels effectifs ; la dimension du déterminant est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de cœur par l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd, en effet pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

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

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

La TD-DFT est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées

(énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent [23] :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) = H \varphi_i^{KS} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](\mathbf{r}_i, t) \right) \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) \dots \dots \dots (2.40)$$

$$\rho(\mathbf{r}_i, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t)|^2 \dots \dots \dots (1.38)$$

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

$$V_{eff}(\mathbf{r}_i, t) = V_{eff}(\mathbf{r}_i, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1, t) \dots \dots \dots (2.41)$$

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique lorsqu'on varie le potentiel externe, la variation de la densité ainsi obtenue est la réponse du système. Dans cette théorie (**TD-DFT**) on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle-ci dépend alors de la fonction χ qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

$$\delta \rho_1(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \delta V_{ext}(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \dots \dots \dots (2.42)$$

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

$$\chi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{ij} (\mathbf{n}_j - \mathbf{n}_i) \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \dots \dots \dots (2.43)$$

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

$$\delta\rho = \chi_s \delta V_{\text{eff}} \dots (2.44)$$

La variation du potentiel effectif V_{eff} s'écrit comme la somme de trois termes :

- le terme de coulomb :

$$\int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega) \delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots (2.45)$$

- le terme externe :

$$\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \omega) \dots (2.46)$$

- le terme d'échange-corrélation :

$$\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \omega) \dots (2.47)$$

Tel que :

$$\delta V_{\text{eff}} = \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1, \omega) \delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \omega) + \delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \omega) \dots (2.48)$$

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

$$\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \omega) = \int f_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \delta\rho(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \dots (2.49)$$

$$f_{\text{xc}} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \epsilon_{\text{xc}}[\rho])_{\rho=\rho_0} \dots (2.50)$$

ϵ_{xc} est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Chapitre III :

Résultats et discussions

3.1 Etude géométrique :

Les calculs d'optimisation de géométrie ont été calculés au niveau **DFT** avec les deux fonctionnelles **B3LYP** et **PBE0**. Nous avons employé la base **6-31G(d, p)** 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**. Les paramètres géométriques calculés avec les deux fonctionnelles sont présentés dans le tableau (3.1).

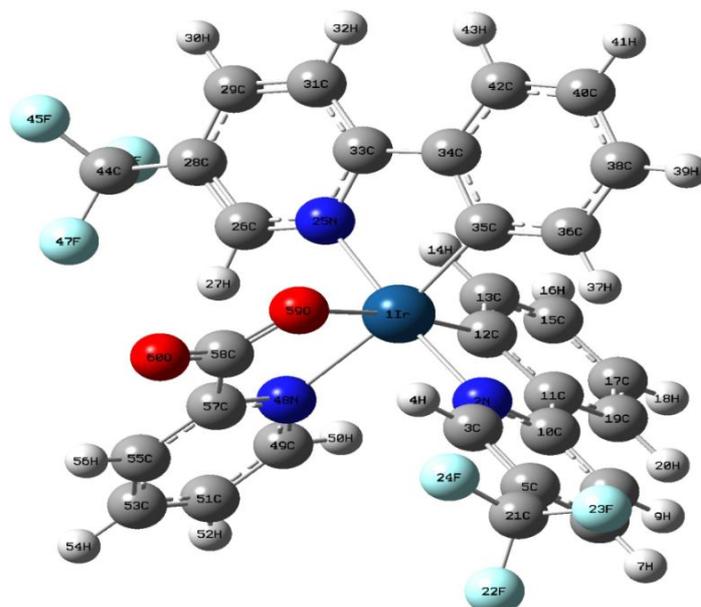


Figure 3.1 : structure géométrique du complexe **(ptfmpy)2Ir(pic)**.

Tableau 3.1: Les paramètres géométriques calculés ; et expérimentaux du complexe **(ptfmpy)2Ir(pic)** (les longueurs en Å et les angles en degré °).

<i>Distances</i>	<i>Opt-cyclo-ir-B3LYP</i>	<i>Opt-cyclo-ir-PBE0</i>	<i>Exp</i>
Ir-C ₁₂	2.001	1.992	2.005
Ir-O ₅₉	2.210	2.180	2.135
Ir-C ₃₅	2.023	2.005	2.000
Ir-N ₂	2.066	2.040	2.032
Ir-N ₂₅	2.077	2.050	2.066
Ir-N ₄₈	2.205	2.163	2.145
Angles			
O ₅₉ -Ir-C ₁₂	171.618	172.030	174.568
N ₂ -Ir-N ₂₅	175.175	175.153	176.760

Chapitre III : Résultats et discussions

N ₄₈ -Ir-C ₃₅	170.561	171.538	169.848
C ₁₂ -Ir-C ₃₅	90.438	89.808	80.082
C ₃₅ -Ir-N ₂₅	79.941	80.218	79.615
N ₂₅ -Ir-O ₅₉	88.760	88.810	86.914
O ₅₉ -Ir N ₄₈	75.127	75.974	76.760
N ₄₈ -Ir-N ₂	88.782	88.857	90.712
N ₂ -Ir-C ₁₂	80.209	80.504	81.596
C ₁₂ -Ir-N ₂₅	97.477	97.146	96.844
N ₂₅ -Ir-N ₄₈	95.766	95.688	92.343
N ₄₈ -Ir-C ₁₂	98.488	98.082	99.105
N ₂ -Ir-C ₃₅	95.765	95.491	97.463
C ₃₅ -Ir-O ₅₉	96.184	96.443	96.474
O ₅₉ -Ir- N ₂	93.973	93.937	94.842

Les paramètres géométriques sont globalement en bon accord avec les données expérimentales pour les liaisons Iridium- Oxygène **Ir1-O59**, la fonctionnelle **PBE0** donne le meilleur résultat 2,180 Å, on note une erreur $\approx 0,055$ Å par rapport à l'expérience. Pour les liaisons Iridium-Azote **Ir1-N2**, **Ir1-N35** et **Ir1-N48** la fonctionnelle **PBE0** donne le meilleur résultat 2,040 Å avec une erreur de $\approx 0,010$ Å. Pour les distances Iridium-Carbone **Ir1-C12**, la fonctionnelle **B3LYP** donne le meilleur résultat qui est proche de la valeur expérimentale 2,001 Å avec une erreur $\approx 0,004$ Å. Et pour la distance **Ir1-C35** la fonctionnelle **PBE0** donne le même résultat que la valeur expérimentale. Pour les angles **O59-Ir1-C12** et **C35-Ir1-O59**, la fonctionnelle **PBE0** donne le meilleur résultat qui est proche de la valeur expérimentale 96,47° avec une erreur $\approx 0,03$ °. Et pour l'angle **C12-Ir1-C35**, la fonctionnelle **PBE0** donne le meilleur résultat identique avec la valeur expérimentale 80,08°. Concernant les angles **N48-Ir1-C35**, **C35-Ir1-N25** la fonctionnelle **B3LYP** donne un résultat identique à la valeur expérimentale 79,61° avec une erreur $\approx 0,40$ °. Pour les angles **N2-Ir1-C35**, **N48-Ir1-C12**, la fonctionnelle **B3LYP** donne un résultat proche de la valeur expérimentale 99,10° avec une erreur $\approx 0,60$ °. Et pour l'angle **N2-Ir1-C12** la fonctionnelle **PBE0** donne un résultat proche de la valeur expérimentale 81,59° avec une erreur $\approx 0,91$ °. Pour l'angle **N25-Ir1-O59** la fonctionnelle **B3LYP** donne un résultat identique de la valeur expérimentale 86,76°. Et pour l'angle **O59-Ir1-N48** la fonctionnelle **PBE0** donne un résultat proche de la valeur expérimentale 75,79° avec une erreur $\approx 0,89$ °. On remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les deux méthodes de calcul et les valeurs expérimentales. On remarque aussi que la fonctionnelle **PBE0** donne globalement des résultats très proches à l'expérience.

3.2 Etude orbitalaire :

Les énergies et les caractères des orbitales moléculaires frontières calculés avec les fonctionnelles **B3LYP** et **PBE0** sont présentés dans les tableaux **tableaux 3.2**, **tableaux 3.3** respectivement, les iso surfaces sont présentées dans la **figure 3.2**.

tableaux 3.2 : les énergies et les caractères des orbitales **HOMO** et **LUMO** de la fonctionnelle **B3LYP** du complexe **(ptfmpy)2Ir(pic)**.

Orbitale	N°	Energie (ev)	Caractère
L+5	159	-1.435	86% π^* _(pico)
L+4	158	-1.699	54% π^* _(phpy1) +45% π^* _(phpy2)
L+3	157	-1.831	43% π^* _(phpy2) +39% π^* _(phpy1) +86% π^* _(pico)
L+2	156	-2.070	95% π^* _(pico)
L+1	155	-2.294	68% π^* _(phpy2) +27% π^* _(phpy1)
LUMO	154	-2.382	69% π^* _(phpy1) +27% π^* _(phpy2)
ΔE		3.386	
HOMO	153	-5.768	43% dIr +87% π _(phpy2) +25% π _(phpy1)
H-1	152	-6.446	61% dIr +16% π _(phpy2) +15% π _(pico)
H-2	151	-6.634	56% dIr +28% π _(phpy1) +12% π _(phpy2)
H-3	150	-6.689	48% π _(phpy2) +36% π _(phpy1) +11% dIr
H-4	149	-6.920	72% π _(phpy2) +19% π _(phpy1)
H-5	148	-7.041	70% π _(phpy1) +16% π _(phpy2)

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle **B3LYP** montrent que les orbitales occupées (**HOMO**, **H-1**, **H-2** et **H-3**) sont généralement centrées sur le métal et délocalisées sur les ligands phényles sauf les orbitales (**H⁻⁴**, **H⁻⁵**) qui sont délocalisées que sur le ligand phényle. Les orbitales vacantes (**LUMO**, **L+1**, **L+2**, **L+3**, **L+4** et **L+5**) sont délocalisées sur les ligands phényle-pyridine.

tableaux 3.3 : les énergies et les caractères des orbitales **HOMO** et **LUMO** de la fonctionnelle **PBE0** du complexe **(ptfmpy)2Ir(pic)**.

Orbitale	N°	Energie (ev)	Caractère
L+5	159	-1.245	84% π^* _(phpy2)
L+4	158	-1.499	53% π^* _(pico) +45% π^* _(phpy1)
L+3	157	-1.652	40% π^* _(phpy1) +39% π^* _(pico)
L+2	156	-1.901	94% π^* _(phpy2)

L+1	155	-2.118	67% π^* _(phpy1) +28% π^* _(pico)
LUMO	154	-2.215	67% π^* _(pico) +28% π^* _(phpy1)
ΔE		3.766	
HOMO	153	-5.981	41% dIr+29% π _(phpy1) +25% π _(pico)
H-1	152	-6.684	59% dIr
H-2	151	-6.868	42% dIr+35% π _(pico)
H-3	150	-6.914	40% π _(phpy1) +30% π _(pico) +24% dIr
H-4	149	-7.157	72% π _(phpy1)
H-5	148	-7.284	70% π _(phpy1)

Ce tableau caractérise l'énergie des orbitales moléculaires **HOMO** et **LUMO** avec la fonctionnelle PBE0. On remarque que les orbitales occupées (**LUMO**, **L+1**, **L+2**, **L+3**, **L+4** et **L+5**) sont délocalisées sur les ligands phényles. Les orbitales occupées (**HOMO**, **H-1**, **H-2** et **H-3**) sont généralement centrées sur le métal et délocalisées sur les ligands phényles sauf les orbitales (**H⁻⁴**, **H⁻⁵**) qui sont délocalisées que sur le ligand phényle.

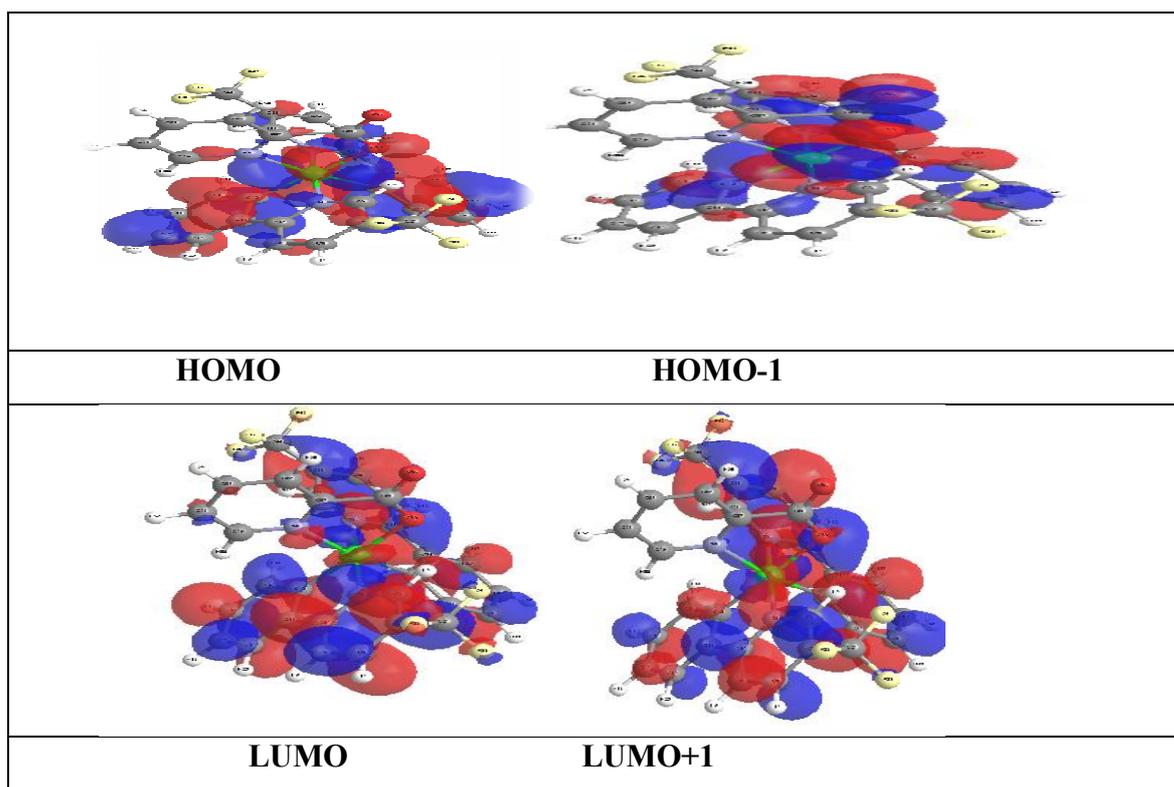


Figure 3.2 : Les iso-surfaces des orbitales frontières du complexe **(ptfmpyy)2Ir(pic)**

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

a) Spectre expérimental :

Le spectre expérimental (figure 3.3) contient deux bandes importantes, la première est de faible intensité (475 nm) et la deuxième est de forte intensité (275 nm). Le complexe débute à absorber vers 525 nm.

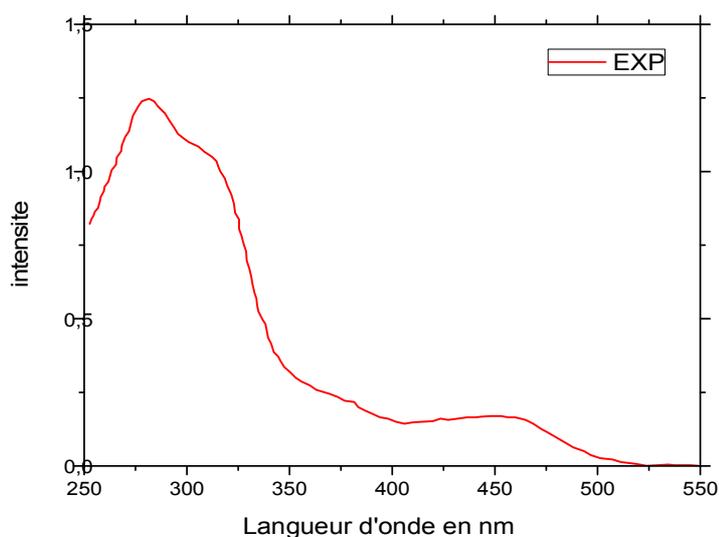
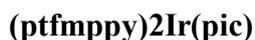


Fig.3.3 :

Spectre d'absorption électronique expérimentale du complexe



b) Spectre TD-DFT/B3LYP :

Afin d'étudier le spectre d'absorption électronique du complexe (ptfmpy)2Ir(pic), les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT/B3LYP. Le tableau (3.4) détaille les états excités singulets les plus bas du complexe (ptfmpy)2Ir(pic) calculés avec la fonctionnelle hybride B3LYP

Chapitre III : Résultats et discussions

Tab3.4 les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe **(ptfmpy)2Ir(pic)** et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau **TD-DFT/B3LYP**.

Etats	Energie (cm^{-1})	Longueur d'onde (nm)	$f \geq 0.001$	Transitions	Caractère
S ₁	21460	466	0.0739	HOMO->LUMO (97%)	MLCT/LLCT
S ₂	22330	447	0.0029	HOMO->L+1 (97%)	MLCT/LLCT
S ₃	24060	415	0.0013	HOMO->L+2 (98%)	MLCT/LLCT
S ₄	26180	382	0.0098	HOMO->L+3 (98%)	MLCT/LLCT
S ₅	26330	379	0.005	H-1->LUMO (81%) H-1->L+1 (13%)	MLCT/LLCT
S ₆	27200	367	0.0066	HOMO->L+4 (89%)	MLCT/LLCT
S ₇	27550	362	0.0802	H-1->LUMO (13%) H-1->L+1 (72%)	MLCT/LLCT
S ₈	28130	355	0.0163	H-2->LUMO (55%) H-2->L+1 (29%)	MLCT/LLCT
S ₉	28840	346	0.0622	H-2->LUMO (27%) H-2->L+1 (52%) H-1->L+2 (10%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	29070	343	0.0008	H-1->L+2 (79%)	MLCT/LLCT
S ₁₁	29680	336	0.0021	HOMO->L+5 (97%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	29990	333	0.0101	H-3->LUMO (84%)	LLCT
S ₁₃	30520	327	0.0873	H-3->L+1 (73%) H-1->L+3 (11%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	31040	322	0.0822	H-2->L+2 (50%) H-1->L+3 (25%)	MLCT/LLCT

Chapitre III : Résultats et discussions

S ₁₅	31410	318	0.0141	H-2->L+2 (25%) H-1->L+3 (47%)	MLCT/LLCT
S ₁₆	31930	313	0.331	H-4->LUMO (40%) H-1->L+4 (45%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	32250	310	0.0353	H-4->L+1 (12%), H-3->L+2 (19%) H-2->L+3 (23%)	MLCT/LLCT
S ₁₈	32360	309	0.0133	H-6->L+2 (17%) H-3->L+2 (41%)	MLCT/LLCT
S ₁₉	32570	307	0.0262	H-4->LUMO (27%) H-4->L+1 (15%) H-2->L+3 (16%)	MLCT/LLCT
S ₂₀	33120	301	0.0387	H-5->LUMO (28%) H-3->L+3 (10%), H-2->L+3 (28%) H-2->L+4 (24%)	MLCT/LLCT
S ₂₁	33290	300	0.2399	H-4->L+1 (42%) H-1->L+4 (21%)	MLCT/LLCT
S ₂₂	33580	297	0.0241	H-5->L+1 (56%) H-2->L+4 (10%)	MLCT/LLCT
S ₂₃	33850	295	0.0291	H-6->L+2 (37%) H-5->L+1 (13%) H-3->L+2 (21%)	MLCT/LLCT
S ₂₄	34480	290	0.1668	H-3->L+3 (50%) H-2->L+4 (24%)	MLCT/LLCT

Chapitre III : Résultats et discussions

S ₂₅	34640	288	0.0753	H-1->L+5 (72%)	MLCT/LLCT
				H-5->LUMO (11%)	
				H-3->L+3 (21%)	
S ₂₆	34820	287	0.0993	H-2->L+3 (10%)	MLCT/LLCT
				H-2->L+4 (14%)	
				H-1->L+5 (17%)	
S ₂₇	34990	285	0.0035	H-4->L+2 (85%)	LLCT
					LLCT
S ₂₈	35330	283	0.0034	H-6->LUMO (85%)	
S ₂₉	35540	281	0.1304	H-3->L+4 (72%)	MLCT/LLCT
					LLCT
S ₃₀	35890	278	0.0027	H-6->L+1 (83%)	MLCT/LLCT
				H-6->L+2 (15%)	
				H-5->L+2 (52%)	
S ₃₁	36020	277	0.0065	H-2->L+5 (13%)	MLCT/LLCT
				H-5->L+2 (17%)	
				H-2->L+5 (62%)	
S ₃₂	36260	275	0.0937	H-4->L+3 (84%)	LLCT
					MLCT/LLCT
S ₃₃	36620	273	0.0015	H-4->L+3 (84%)	
S ₃₄	36930	270	0.2472	HOMO->L+6 (56%)	MLCT/LLCT
S ₃₅	37300	268	0.0013	H-5->L+3 (65%)	LLCT
				H-4->L+4 (25%)	
S ₃₆	37620	265	0.0025	H-5->L+3 (20%)	LLCT
				H-4->L+4 (66%)	
				H-7->LUMO (35%)	
S ₃₇	37750	264	0.0163	HOMO->L+8 (10%)	MLCT/LLCT
				HOMO->L+14 (10%)	
S ₃₈	37950	263	0.0017	H-3->L+5 (75%)	MLCT/LLCT
					LLCT
S ₃₉	38030	262	0.0111	H-7->LUMO (49%)	LLCT
S ₄₀	38460	259	0.0042	H-5->L+4 (92%)	

Chapitre III : Résultats et discussions

S ₄₁	38630	258	0.0042	H-7->L+1 (71%) H-7->L+2 (13%)	LLCT
S ₄₂	38860	257	0.0042	H-7->L+1 (11%) H-7->L+2 (66%)	LLCT
S ₄₃	39030	256	0.0211	H-7->L+1 (11%) H-7->L+2 (66%)	LLCT
S ₄₄	39110	255	0.0	H-6->L+3 (74%)	LLCT
S ₄₅	39390	254	0.0095	H-9->LUMO (19%) H-9->L+1 (19%) HOMO->L+8 (24%)	MLCT/LLCT
S ₄₆	39410	253	0.0058	H-9->LUMO (19%) H-9->L+1 (19%) HOMO->L+8 (24%)	MLCT/LLCT
S ₄₇	39600	252	0.0002	HOMO->L+7 (91%)	MLCT/LLCT LLCT
S ₄₈	39780	251	0.0017	H-8->LUMO (86%)	LLCT
S ₄₉	40060	249	0.0228	HOMO->L+8 (10%) HOMO->L+12 (39%)	MLCT/LLCT
S ₅₀	40220	248	0.0027	H-5->L+5 (15%) H-4->L+5 (76%)	LLCT
S ₅₁	40510	247	0.0297	H-8->L+1 (73%) H-6->L+3 (10%)	LLCT LLCT
S ₅₂	40560	246	0.001	H-6->L+4 (21%) H-6->L+5 (17%) H-5->L+5 (27%)	LLCT
S ₅₃	40610	246	0.0033	H-9->LUMO (37%) H-9->L+1 (42%)	LLCT
S ₅₄	40640	245	0.0072	H-6->L+4 (67%)	LLCT

S ₅₆	41340	242	0.0115	H-5->L+5 (10%)	LLCT
				H-9->L+2 (18%)	
S ₅₇	41430	241	0.0177	H-6->L+5 (33%)	MLCT/LLCT
				H-5->L+5 (20%)	
S ₅₈	41640	240	0.0141	H-10->LUMO (60%)	LLCT
				H-9->L+2 (47%)	
S ₅₉	41670	240	0.0109	H-6->L+5 (11%)	LLCT
				H-9->L+2 (24%)	
S ₆₀	41770	239	0.0062	H-8->L+2 (13%)	MLCT/LLCT
				H-10->LUMO (13%)	
				H-1->L+6 (55%)	

Le spectre d'absorption électronique du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)** a été étudié entre ≈ 550 nm et 250 nm (**Fig.3.4**). Le spectre calculé avec **B3LYP** commence à ≈ 510 nm. Donc avec une différence de 3 nm avec le spectre expérimentale. Le spectre contient deux bandes relativement intenses. On a deux bandes principales, une bande d'intensité faible avec calcul à ≈ 464 nm et une bande d'intensité forte avec calcul à ≈ 292 nm. Les états excités S33($E=36620$ cm⁻¹, $f=0.0015$), S32($E=36260$ cm⁻¹, $f=0.0937$), S27($E=34990$ cm⁻¹, $f=0.0035$) possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1ère bande qui est très faible, ils ont des caractères mixtes **MLCT/LLCT**. Les états excités S52($E=40560$ cm⁻¹, $f=0.001$), S53($E=40610$ cm⁻¹, $f=0.0033$), S54($E=40640$ cm⁻¹, $f=0.0072$) sont responsables de l'apparition de la deuxième bande forte.

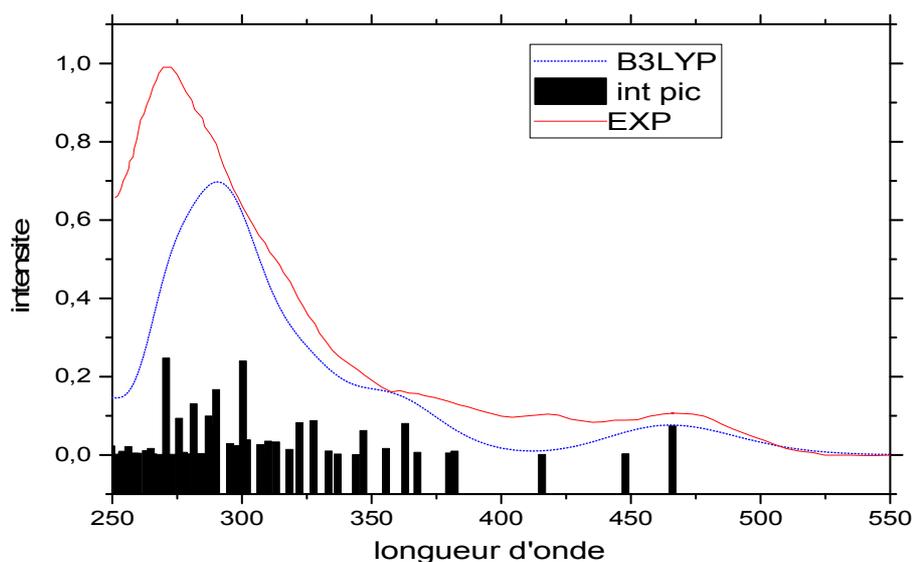


Fig.3.4 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)** (en **bleu**) et les transitions verticales (en **noir**) obtenus au niveau **TD-DFT/B3LYP**. Le spectre expérimental (en **rouge**)

c)- Spectre TD-DFT/ PBE0 :

Les énergies d'excitation verticale calculées aux géométries optimisées, ainsi que la nature des états correspondants les plus bas et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode **TD-DFT/PBE0**. Le tableau (3.5) détaille les états excités singulets les plus bas du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)** calculés avec la fonctionnelles hybride **PBE0**.

Tableau 3.5 : les énergies des transitions verticales (cm^{-1} et eV) des états excités singlets les plus bas du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)** et les forces d'oscillateur correspondantes calculées au niveau **TD-DFT/PBE0**.

Etats	Energie (cm^{-1})	Longueur d'onde (nm)	$f \geq 0.22$	Transitions	Caractère
S ₁	22826	438	0.0831	HOMO->LUMO (96%)	MLCT/LLCT
S ₂	23737	421	0.0033	HOMO->L+1 (96%)	MLCT/LLCT
S ₃	25596	390	0.0018	HOMO->L+2 (97%)	MLCT/LLCT
S ₄	27841	359	0.0101	HOMO->L+3 (93%)	MLCT/LLCT
S ₅	27895	358	0.0081	H-1->LUMO (76%)	MLCT
S ₆	28929	345	0.0422	H-1->L+1 (41%) HOMO->L+4 (49%)	MLCT/LLCT

Chapitre III : Résultats et discussions

S ₇	29150	343		H-1->L+1 (38%) HOMO->L+4 (46%)	MLCT/LLCT
S ₈	29704	336	0.0236	H-2->LUMO (48%)	MLCT/LLCT
S ₉	30381	329	0.0628	H-2->L+1 (47%)	MLCT/LLCT
S ₁₀	30631	326	0.0008	H-1->L+2 (76%)	MLCT
S ₁₁	31497	318	0.0071	H-3->LUMO (42%) HOMO->L+5 (38%)	MLCT/LLCT
S ₁₂	31526	317	0.0087	HOMO->L+5 (58%)	MLCT/LLCT
S ₁₃	32093	311	0.1253	H-3->L+1 (60%)	MLCT/LLCT
S ₁₄	32676	306	0.0968	H-2->L+2 (43%)	MLCT/LLCT
S ₁₅	33118	301	0.0116	H-1->L+3 (50%)	MLCT
S ₁₆	33669	297	0.0525	H-4->LUMO (37%) H-1->L+4 (33%)	MLCT/LLCT
S ₁₇	33822	295	0.0308	H-6->L+2 (21%) H-3->L+2 (20%)	MLCT/LLCT
S ₁₈	33983	294	0.0353	H-6->L+2 (17%)	LLCT
S ₁₉	34568	289	0.0603	H-4->LUMO (45%)	LLCT
S ₂₀	34870	286	0.0519	H-3->L+3 (23%)	MLCT/LLCT
S ₂₁	35028	285	0.2829	H-4->L+1 (29%)	LLCT
S ₂₂	35478	281	0.004	H-6->L+2 (26%) H-3->L+2 (25%)	MLCT/LLCT
S ₂₃	35736	279	0.0095	H-5->L+1 (55%)	LLCT
S ₂₄	36283	275	0.2006	H-3->L+3 (31%) H-2->L+4 (32%)	MLCT/LLCT
S ₂₅	36478	274	0.1082	H-3->L+3 (33%)	MLCT/LLCT
S ₂₆	36604	273	0.0285	H-1->L+5 (77%)	MLCT
S ₂₇	37081	269	0.0056	H-4->L+2 (75%)	LLCT
S ₂₈	37423	267	0.0849	H-3->L+4 (53%)	MLCT/LLCT
S ₂₉	37823	264	0.0027	H-6->LUMO (71%)	
S ₃₀	37960	263	0.0453	H-3->L+5 (20%) H-2->L+5 (45%)	MLCT/LLCT
S ₃₁	38239	261	0.0471	H-5->L+2 (61%)	LLCT
S ₃₂	38464	260	0.013	H-6->L+1 (82%)	
S ₃₃	38693	259	0.0633	H-4->L+3 (53%)	LLCT
S ₃₄	38758	258	0.22	HOMO->L+6 (52%)	MLCT/LLCT
S ₃₅	39240	254	0.0016	HOMO->L+6 (52%)	MLCT/LLCT
S ₃₆	39844	251	0.0057	H-4->L+4 (47%)	LLCT
S ₃₇	39944	250	0.0178	H-7->LUMO (19%)	LLCT
S ₃₈	40053	249	0.0062	H-3->L+5 (39%)	MLCT/LLCT
S ₃₉	40271	248	0.0066	H-7->LUMO (48%)	LLCT
S ₄₀	40682	246	0.0045	H-5->L+4 (75%)	LLCT
S ₄₁	40744	245	0.0023	H-7->L+2 (46%)	LLCT
S ₄₂	40810	244	0.0028	H-9->LUMO (23%) H-9->L+1 (20%)	LLCT
S ₄₃	41093	243	0.0347	H-1->L+18 (30%) HOMO->L+8 (21%)	LLCT/MLCT
S ₄₄	41219	242	0.0117	H-9->L+1 (20%) H-7->L+1 (39%)	LLCT
S ₄₅	41415	241	0.0002	H-6->L+3 (56%)	LLCT
S ₄₆	41535	240	0.0031	HOMO->L+8 (19%)	LLCT/MLCT

S ₄₇	41717	239	0.0002	HOMO->L+7 (90%)	LLCT/MLCT
S ₄₈	42160	238	0.0062	H-8->LUMO (58%)	LLCT
S ₄₉	42266	237	0.02	H-8->LUMO (19%)	LLCT
S ₅₀	42436	236	0.0078	H-9->LUMO (33%) H-9->L+1 (34%)	LLCT
S ₅₁	42466	235	0.0033	H-4->L+5 (41%)	LLCT
S ₅₂	42950	234	0.0227	H-9->L+2 (22%)	
S ₅₃	42973	233	0.0347	H-9->L+2 (36%) H-8->L+1 (32%)	LLCT
S ₅₄	43045	232	0.0537	H-8->L+2 (12%)	LLCT
S ₅₅	43140	231	0.0052	H-8->L+1 (27%)	LLCT
S ₅₆	43395	230	0.0465	H-8->L+2 (23%)	LLCT
S ₅₇	43463	230	0.0072	H-8->L+2 (23%)	LLCT
S ₅₈	43611	229	0.0385	H-1->L+6 (29%)	LLCT/MLCT
S ₅₉	43832	228	0.018	H-1->L+6 (18%)	LLCT/MLCT
S ₆₀	43901	227	0.0194	H-6->L+5 (31%) H-5->L+5 (28%)	LLCT

Le spectre d'absorption électronique du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)** a été étudié entre ≈ 250 nm et 550 nm (**Fig.3.5**). Le spectre calculé avec **PBE0** commence à ≈ 490 nm. Donc avec différence de 33nm avec le spectre expérimental. Le spectre contient deux bandes relativement intenses. On a deux bandes principales, une bande d'intensité faible avec l'énergie ≈ 440 nm et une bande d'intensité forte avec l'énergie ≈ 280 nm, les états excités S19(E=34568 cm⁻¹, f=0.0603), S20(E=34870 cm⁻¹, f=0.0519) et S21(E= 35028 cm⁻¹, f=0.2829), possèdent des forces d'oscillateur acceptables ils sont responsables de l'apparition de la 1ère bande qui est très faible, ils ont des caractères **MLCT/LLCT**. L'état excité S54(E=43045 cm⁻¹, f=0.0537). S57(E=43463cm⁻¹, f=0.0072) et S58(E=43611cm⁻¹, f=0.0385) sont responsable de l'apparition de la deuxième bande forte.

Fig.3.5 : Spectre théorique d'absorption électronique du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)** (en vert) et les transitions verticales (en noir) obtenus au niveau TD-DFT/PBE0. Le spectre expérimental (en rouge) .

d) Etude comparative entre les résultats obtenus et l'expérience :

Les spectres d'absorption calculés avec les fonctionnelles **B3LYP** et **PBE0** décalent le spectre expérimentale vers le rouge avec une valeur du ($\Delta E=3,386$), ($\Delta E=3.766$) respectivement. La fonctionnelle qui possède la plus petite valeur de gap énergétique absorbe en premier. L'ordre croissant de gap énergétique est :

B3LYP < PBE0

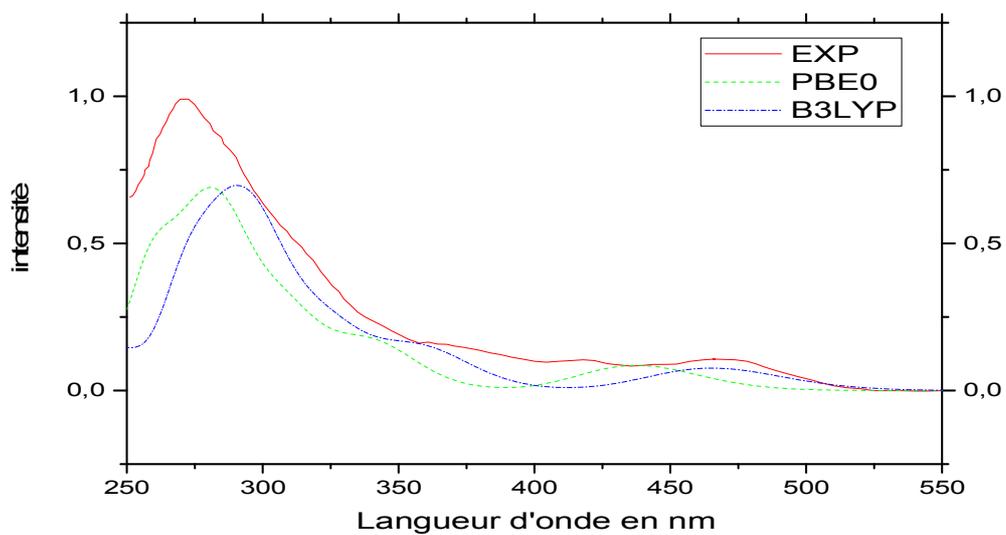


Fig 3.6: spectre théorique d'absorption électronique du complexe $(\text{ptfmpy})_2\text{Ir}(\text{pic})$ obtenu au niveau TD-DFT avec les fonctionnelles **B3LYP** (vert), **PBE0** (bleu) et le spectre expérimentale (rouge)

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude théorique des états excités singulets les plus bas du complexe **(ptfmpy)₂Ir(pic)**. Nous avons utilisé la méthode **DFT** avec les deux fonctionnels hybrides **B3LYP** et **PBE0**. Les calculs d'optimisation de géométrie donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Notamment les résultats obtenus avec la fonctionnelle **PBE0**. Nous avons déterminé la nature des orbitales frontières du complexe avec les deux fonctionnelles. Les orbitales occupées sont généralement délocalisées sur les ligands et centrées sur le métal. Les orbitales inoccupées sont globalement délocalisées sur les ligands. Les états excités singulets calculés avec les 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 ligands (**LLCT**) avec des coefficients différents. Les spectres obtenus théoriquement possèdent la même allure que le spectre expérimental.

Références :

- [1] J. Delaire, J. Piard, R. Méallet-Renault, G. Clavier /photophysique et photochimie des fondement aux application .France 2016.
- [2] Seong-Jae Yun /Synthesis, Structure, and OLEDs Application of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Utilizing Substituted 2-Phenylpyridine/Korea Received April 12, 2017, Accepted May 16, 2017.
- [3] Radiochimie analytique et methodes séparatives / Elément 3 : spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition /F. Guédira.
- [4] E. Brémond .Thèse de doctorat ,Univ Pierre et Marie Curie Paris VI ,2012
- [5] .C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [6]. D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [7] . M. MA, 1984. G. Silk :Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam HilgerLtd., Accord,
- [8] . V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [9] .Samir Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [10] F. Gautier, Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel, Journal de Physique, Colloque C3 (1967).
- [11] Springborg. Michael, Methods of Electronic structure calculations, Wiley& Sons (2000).
- [12] Bernard Silvi, Méthode de Hartree fock, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [13] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory and ed, Wiley (2001),
- [14] Kieron Burke and freinds, The ABC of DFT, Irvine, (April 2007).

- [15] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. B13684 (1994).
- [16] W. Kohn L.J. Sham, phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [17]. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [18] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [19] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [20] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [21] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [22]. E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [23]. F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944.
- [24]. E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann.
- [25] : Yves Depeursing, Thèse de Doctora N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Laussane (1978).
- [26]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [27]. W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [28]. P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc. 26- 376, 1930.
- [29] A. Steane ' Quantum computing' Rep. on Prog. in Phys. 61, 117 (1998).
- [30]. P. A. M. Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", Proc. Camb. Phil. Soc. 26- 376, 1930.
- [31] . A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977).
- [32]. V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, « Calculated electronic properties of 106 metals », pergamon, New York (1978).
- [33]. S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas »,

Plenum, New York, (1983).

[34]. J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, 38, 135 (1984).

[35]. R. M. Dreizler and J. Província, « *Density functional methods in physics* », Plenum, New York, (1985).

[36]. R. G. Parr and W. Yang, « *Density functional theory of atoms and molecules* », Oxford University Press, New York, (1989).

[37]. S.H.Vosko, L.Wilk, and M.Nussair “spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations :a critical analysis *Can.J.Phys.*58(8):1200-1211.1980.

[38]. D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469.

[39]. J.A.White and D.M.Bird “Implementation of gradient _corrected exchange correlation potentielin Car-Parinelle total-energy calculations, *Phys.Rev.B.*50(7): 4954-4957.Aug 1994.

[40]. John P,Perdew.J.A

[41]. John. P.Perdew, Kiern Burke ,and Matthias Ernzerhof Generalized gradient approximation Made Simple .*Phys.Rev .Lett* 77(18):3865-3968 ,oct 1996.

[42]. A.D.Becke.Density-functional exchange –energy approximation with correct asymptotic behavior ,*Phys.Rev.A*38(G):3008-3100.Sep.1988.

Résumé :

L'objectif de notre travail est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, orbitales et le spectre d'absorption électronique du complexe **(ptfmpy)2Ir(pic)** afin d'interpréter mieux les résultats expérimentaux. Nous avons utilisé la méthode **DFT** avec les deux fonctionnels hybrides **B3LYP** et **PBE0**. Les calculs des optimisations de géométrie donnent généralement des résultats satisfaisants et proches aux résultats expérimentaux. Nous avons étudié le spectre d'absorption de ce complexe dans l'UV-visible. Les orbitales occupées sont généralement délocalisées sur les ligands et centrées sur le métal. Les orbitales inoccupées sont globalement délocalisées sur les ligands. Les états excités singulets calculés avec les 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 ligands (**LLCT**) avec des coefficients différents. Les spectres obtenus théoriquement possèdent la même allure que le spectre expérimental.

Abstract:

The objective of our work is to study theoretically the structural properties, orbital and electronic absorption spectrum of this complex **(ptfmpy) 2Ir (peak)** in order to better interpret the experimental results. We used the DFT method with the two functional hybrid **B3LYP** et **PBE0**. Calculations of geometry optimizations generally give satisfactory results close to the experimental results. We have studied the absorption spectrum of this complex in the UV-visible. Occupied orbitals are generally delocalized on the ligands and centered on the metal. Unoccupied orbitals are globally delocalized on ligands. The singlet excited states calculated with both functionalities have a mixed character between the charge transfer character of the metal to the ligand (**MLCT**) and the charge transfer character between ligands (**LLCT**) with different coefficients. The spectra obtained theoretically have the same pace as the experimental.