

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **Physique des rayonnements**

Par

Bennour Mohamed amin

Sur le thème

Etude théorique des propriétés luminescentes de quelques complexes de métaux de transition

Soutenu le : 02/07/2020 devant le jury composé de :

Mr. Boutaleb Miloud	MCA Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Brahim Houari	MCA Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. Haddad Boumediene	Pr Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 – 2020

Dédicaces

Grâce à Allah « el Kadir »

Je dédie ce modeste travail à :

Mon père, qui est surement fier de trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie .Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Ma mère, qui a oeuvré pour ma réussite, 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.

À toute la famille « Bennour ».

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, de ma vie « Oussama, Cheikh, Hawari, Mohammed ».

A tous les professeurs de l'université de Saida.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de ce travail :

«Dr : Haouiri brahim»

A tous mes collègues la promotion de physique des Rayonnements 2019-2020

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au département de physique, à la faculté de Sciences de l'université Dr. TAHAR MOULAY SAIDA.

D'abord, je remercie Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que j'ai en le foie et la force pour accomplir ce travail.

J'adresse le grand remerciement à mon encadreur Docteur Haouiri brahim, qui a proposé le thème de ce mémoire, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

Mes plus sincères remerciements aussi aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également tous mes anciens professeurs. De plus, je remercie tous à l'ensemble des permanents du département de physique et les professionnels de la bibliothèque.

A mes parents, je dis un immense merci. Je suis infiniment reconnaissante pour votre soutien et vos encouragements. Je remercie également mes frères et soeurs, ainsi que mes amis, ceux et celles là que je porte dans mon coeur, et qui m'ont toujours encouragée supporté moralement ; voilà j'en ai terminé mais si vous n'avez pas tout la, Tout peut se résumer en ces quelques mots : Merci à tous pour votre présence et votre soutien Indéfectible.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale:.....	<u>1</u>
I-Introduction	2
I-1-Définition :.....	2
I-2-Spectroscopie d'absorption dans l'UV- visible :	2
I-3-Domaine spectral :.....	2
I-4-Transitions électroniques :.....	3
I-5-Les mécanismes de transfert de l'état excité :.....	4
I-6-Les états excités centrés:	5
I-7-Les états excités de transfert de charge :	5
I-7-1-La charge est transférée entre le métal et le ligand :	6
I-7-2-La charge est transférée entre les ligands:	7
I-8-Types de transitions, absorption et luminescence :	7
I-9-Diagramme de Jablonski	11
I-10-Théorie du champ cristallin.....	12
I-10-1-Levée de dégénérescence des orbitales	12
I-10-2-Complexes octaédriques :	12
I-10-3-Abaissement de symétrie.....	12
I-11- Intensité des bandes d'absorption :	14
I-11-1 Force d'oscillateur :.....	14
I-11-2 Bande d'absorption :	14
II-1 Introduction.....	15
II-2-1- Equation de Schrödinger :.....	15
II-2-2Approximation de Born-Oppenheimer:.....	16
II-2-3 Approximation Hartree (des électrons libres) :.....	17
II-2-4-Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock-Roothaan:	18
II-2-5-Les méthodes post Hartree-Fock :	19
II-3-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	20
II-3-1-Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	20
II-3-2-La Densité Electronique :	20
II-3-3-Théorèmes de Hohenberg et Konh :	21
II-3-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn :.....	21

II-3-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :	23
II-3-4-Les équations de Kohn-Sham:	23
II-3-5-Différents types de fonctionnelles :.....	24
II-4-a-Approximation de la densité locale (LDA) :.....	25
II-4-b-Approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	26
II-4-1-Les bases d'orbitales:	27
II-5-Les pseudos potentiels de cœur :.....	29
III-1- Détails de calcul :.....	30
III-2- Résultats et discussions.....	30
III-2-1- Etude structurelles.....	30
III-3- Orbitales moléculaires de Kohn-Sham.....	32
III-4- Étude TD-DFT.....	34
Conclusion	40
Références bibliographiques.....	41
Résumé.....	49

Liste des figures

I-1 Différentes transitions électroniques et les niveaux d'énergie	4
I-2 Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions centrées.....	5
I-3 Mécanisme de transfert donneur-accepteur.....	6
I-4 Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand.....	6
I-5 Diagramme orbitélaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand.....	7
I-6 Diagramme de Jablonski.....	11
I-7 Représentation de levée de dégénérescence.....	13
III-1 Structure géométrique du complexe 1.....	31
III-2 écarts énergétiques calculés et expérimentaux (eV), niveaux d'énergie HOMO et LUMO et leurs isosurfaces du complexe	34
III-3 Spectres électroniques simulés et expérimentaux du complexe 1, B3LYP (couleur rouge), PBE0 (couleur orange), CAM-B3LYP (couleur bleue), M06-2X (couleur verte), Expérimental (couleur noire).....	39

Liste des tableaux

I-1 Valeurs-types des coefficients d'absorptivité molaire (maximum de la bande d'absorption) et des forces d'oscillateurs pour différentes transitions électroniques de complexes octaédriques de métaux de transition.....	9
III-1 Sélection de longueurs de liaison (en Å) et d'angles de liaison (en °) optimisés et expérimentaux des complexes 1 avec les indices de liaison de Wiberg (WBI) calculés avec les quatre fonctions.....	31
III-2 : Energies et caractères (>20%) des orbitales moléculaires de Kohn-Sham frontière du complexe 1 calculées avec toutes les fonctions.....	33
III-3. Longueurs d'onde, forces des oscillateurs, paires de NTO et caractère des états d'excitation de singlet sélectionnés ($f > 0,07$) obtenus avec les quatre fonctions.....	36-37
III-4. PBE0, B3LYP, CAM-B3LYP et M06-2X moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\beta_{DR\beta}$, polarisabilité anisotrope $ \beta $, génération de la seconde harmonique induite par le champ électrique en phase gazeuse (EFISHG) $\alpha//$, première hyperpolarizabilité d.....	39

Liste des abréviations :

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

Introduction générale:

Ces dernières années, les complexes d'iridium (III) cyclométallisés ont attiré beaucoup d'attention et ont fait l'objet de nombreuses études [1-4] en raison de leurs remarquables propriétés de photoluminescence et de leur large éventail d'applications comme les chimiocapteurs, les réactifs d'imagerie cellulaire, les agents photo cytotoxiques, et sont notamment utilisés pour produire des dispositifs à diodes électroluminescentes organiques (OLED) [5-8]. Les complexes d'iridium "homoleptiques ou hétéroleptiques" tris-cyclométalés à base de ligands 2-phénylpyridine (ppy) sont les complexes d'iridium(III) cyclométalés les plus populaires en raison de leur efficacité quantique élevée en phosphorescence et ils ont souvent été étudiés pour améliorer leurs performances dans les OLED en introduisant différents substituants (électron- don ou retrait) de ligands ppy à différentes positions sur les fragments phényle ou pyridyle afin d'ajuster leurs propriétés spectroscopiques et optiques pour obtenir une meilleure efficacité ou une couleur d'émission précise [9-11]. La modification de la structure peut être radicale en remplaçant le phényle par un autre groupe pour obtenir un complexe "hétéroleptique" bis-cyclométallé contenant deux ligands ppy et un autre ligand anionique bidenté. À cet égard, plusieurs études ont été menées sur des complexes d'iridium bis-cyclométallisés contenant des ligands auxiliaires bidentate au lieu d'un ligand ppy, tels que des ligands acétylacétonate et picolinate [12-14]. D'autre part, ce type de complexes devient un bon choix dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leur stabilité thermique et de leur plus grande flexibilité de conception [15], mais aussi en raison des différentes formes de transfert de charge qui s'y produisent, comme le transfert de charge métal-ligand (MLCT), le transfert de charge intramoléculaire (ICT) et le transfert de charge ligand-métal (LMCT), qui jouent un rôle important dans l'augmentation des propriétés optiques non linéaires, en particulier les hyperpolarisabilités de premier ordre β de ce type de composés [16-21]. Récemment, Seong-Jae Yun et al ont synthétisé un nouveau complexe d'iridium bis-cyclométallé (tfmpppy)₂Ir(pic) (1) avec tfmpppy = 5-trifluorométhyl-2-phénylpyridine et pic = picolinate [22]. Ils ont étudié sa structure, ses propriétés optiques, électrochimiques et spectroscopiques. Dans le présent travail, nous avons étudié théoriquement les structures géométriques, les propriétés optiques, optiques non linéaires et spectroscopiques du complexe 1 par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité en fonction du temps (TD-DFT).

I-Introduction :

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

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

I-1-Définition :

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

I-2-Spectroscopie d'absorption dans l'UV- visible :

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

I-3-Domaine spectral :

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

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

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

I-4-Transitions électroniques :

La mécanique quantique nous enseigne que l'énergie des molécules est généralement quantifiée, ce qui suppose l'existence de niveaux séparés en énergie les uns des autres. La caractérisation d'une transition entre deux niveaux est donc constituée de deux parties distinctes : (i) l'écart énergétique entre ces deux niveaux, donnée par la relation de Planck-Einstein $\Delta E = h\nu$; (ii) l'intensité de la transition, donnée par l'intégrale du moment de transition (cf. Eq.(2.3)), laquelle dépend des fonctions d'onde impliquées dans la transition. Ce dernier point est fondamental à la compréhension des systèmes à l'étude, et nous exposerons dans cette section les principes de base à l'analyse de spectres électroniques.

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

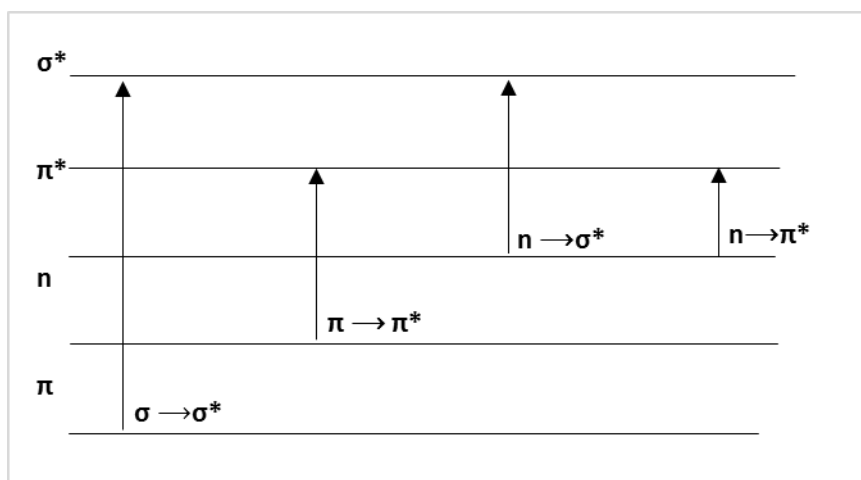


Figure I-1: Différentes transitions électroniques et les niveaux d'énergie

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.

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.

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

I-5-Les mécanismes de transfert de l'état excité :

La base des composés actifs photo chimiquement (chromophores) est qu'ils peuvent former électroniquement un état excité à longue durée de vie après l'absorption d'un photon. Tous les composés

chimiques sont capables en principe d'observer une transition électronique dans laquelle l'électron est promu d'un état fondamental vers un état à plus haute énergie, habituellement une transition de la **HOMO** (la plus haute orbitale moléculaire occupée) vers la **LUMO** (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Toutefois, dans la majorité des cas, cet état excité se désactive très rapidement vers l'état fondamental initial, avec une perte de chaleur en raison de la conversion de l'énergie électronique qui va entraîner un mouvement vibrationnel de la molécule (chaleur).

Si cet état électronique excité dure assez longtemps (de l'ordre de la nanoseconde), il y a une possibilité que cet état interagisse avec d'autres molécules avant sa désactivation, et les 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.

I-6-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 $\pi_{\text{métal}}-\delta_{\text{métal}}^*$ pour la transition centrée sur le métal (**MC**) (**Figure 1**).

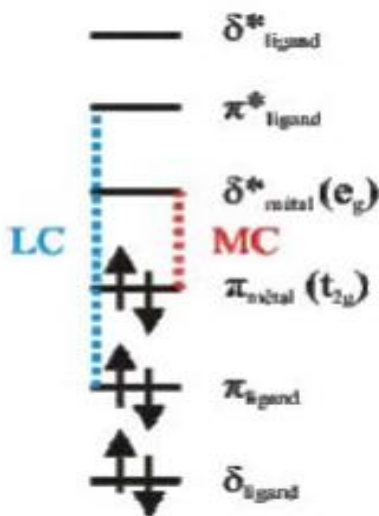


Figure I-2: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions centrées

I-7-Les états excités de transfert de charge :

Transitions qui mettent en jeu des états dits à transfert de charges. Ces transitions sont associées à des molécules composées d'une partie accepteuse d'électrons et d'une partie

donneuse d'électrons. L'absorption de la lumière conduit alors à un transfert d'électron(s) de la partie donneuse vers la partie accepteuse.

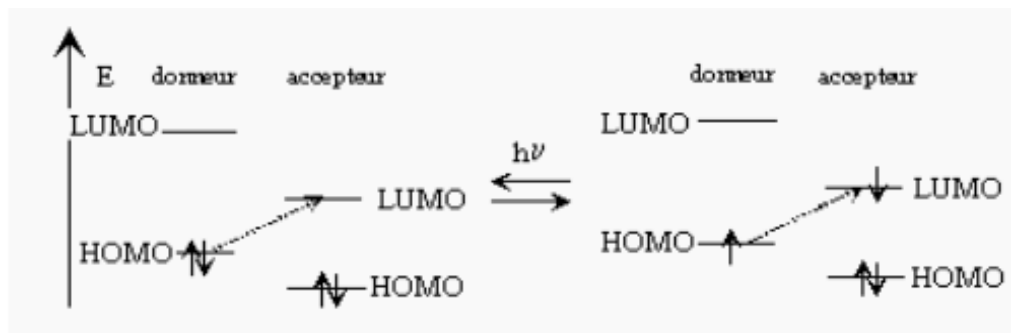


Figure I-3: Mécanisme de transfert donneur-accepteur

I-7-1-La charge est transférée entre le métal et le ligand :

Dans ce cas le transfert de charge peut avoir lieu du ligand vers le métal (LMCT) ou du métal vers le ligand (MLCT) (Figure 3).

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

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

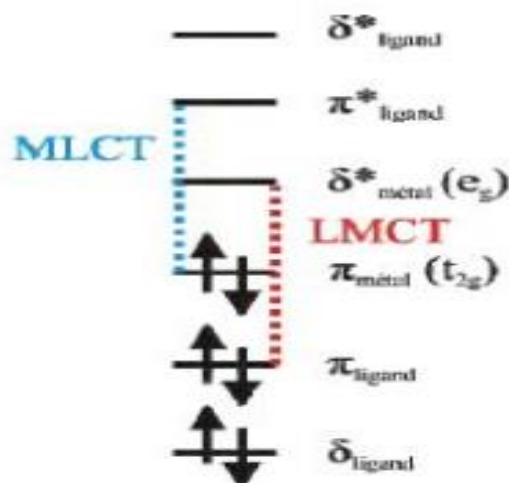


Figure I-4: Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge entre métal et ligand

I-7-2-La charge est transférée entre les ligands:

Enfin dans les composés de coordination, il peut s'effectuer une transition entre les ligands de ce composé, une transition de transfert de charge ligand à ligand (LLCT). Pour cela, il faut utiliser deux différents ligands, l'un, riche en électrons, pouvant jouer le rôle de donneur d'électrons et l'autre ligand, pauvre en densité électronique, jouant le rôle d'accepteur. Le niveau d'énergie de l'orbitale la plus basse libre (LUMO) du ligand accepteur doit se situer près du niveau d'énergie la plus haute occupé (HOMO) du ligand donneur (Figure 11).

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

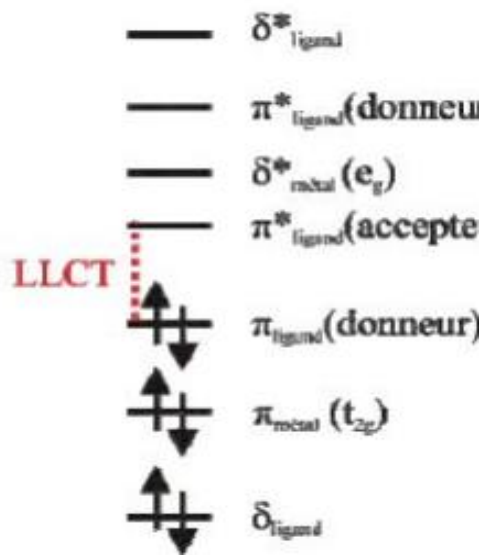


Figure I-5 : Diagramme orbitalaire simplifié pour les transitions de transfert de charge de ligand à ligand

I-8-Types de transitions, absorption et luminescence :

Jusqu'à présent, nous avons considéré les transitions électroniques de façon purement abstraite. Nous explorons ici les différents processus physiques qui donnent lieu à des transitions électroniques. Si l'on

ne considère que les transitions radiatives, c'est-à-dire celles qui impliquent la lumière, on distingue deux types de transitions : celles par lesquelles un système passe d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur (absorption) et celles par lesquelles un système libère de l'énergie sous forme radiative pour passer d'un niveau excité à un autre plus bas en énergie (luminescence).

-Absorption:

Une expérience d'absorption consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon et à mesurer la quantité de lumière transmise. La transmittance T caractérise le ratio de l'intensité de la lumière transmise I sur l'intensité de la lumière incidente I_0

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Pour des intensités incidentes I_0 faibles telles que celles qui sont employées dans la pratique, il est généralement admis que la transmittance est indépendante de I_0 , ce qui revient à dire que l'intensité de la lumière transmise est directement proportionnelle à celle de la lumière incidente. Une mesure plus pratique pour quantifier l'absorption de la lumière est l'absorbance A , reliée à la transmittance par la relation suivante :

$$A = -\log_{10} T$$

La loi de Beer-Lambert dicte que l'absorbance est proportionnelle à la concentration $[C]$ de l'échantillon absorbant ainsi qu'à la longueur L du parcours optique :

$$A = \epsilon [C] L$$

La constante de proportionnalité constitue le meilleur paramètre pour caractériser sans ambiguïté l'intensité d'une transition d'absorption. On lui donne indifféremment le nom de coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire, et ses unités sont le plus couramment $M^{-1}cm^{-1}$. à titre indicatif, des valeurs-types de l'absorptivité molaire pour différentes sortes de transitions électroniques de complexes octaédriques des métaux de transition sont données dans le tableau (2.1). Les transitions électroniques donnent généralement lieu à des bandes larges, dues aux transitions vers les différents niveaux

vibrationnels de l'état final. Aussi, l'absorptivité molaire dépend de l'énergie et on réfère souvent à l'absorptivité intégrée $\bar{\epsilon}$, qui s'obtient en intégrant la bande d'absorption :

$$\bar{\epsilon} = \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Type de transition	ϵ ($M^1 cm^1$)	f
d-d, interdite par le spin	0 – 1	$0 - 10^{-8}$
d-d, permise par le spin	1 – 1000	$10^{-6} - 10^{-3}$
Transfert de charge, intra-ligand	1000 – 100 000	$10^{-3} - 1$

Tableau I-1- Valeurs-types des coefficients d'absorptivité molaire (maximum de la bande d'absorption) et des forces d'oscillateurs pour différentes transitions électroniques de complexes octaédriques de métaux de transition.

Une version modifiée et souvent rapportée de l'absorptivité intégrée est la force d'oscillateur, f

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Le lien théorique entre l'intensité d'une transition d'absorption et les fonctions d'onde des états n et m impliqués est donné par le coefficient d'Einstein pour l'absorption

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} \frac{g_n}{g_m} |M_{m \rightarrow n}|^2$$

$$f = \frac{8\hbar\pi c \epsilon_0 m_e \bar{\nu}_{mn}}{e^2} \frac{g_n}{g_m} B_{m \rightarrow n}$$

Où $\bar{\nu}_{mn}$ est l'énergie séparant les états n et m (en nombres d'onde), c , la vitesse de la lumière, m_e et e la masse au repos et la charge de l'électron, et $|M_{m \rightarrow n}|^2$ le carré de l'intégrale du moment de transition dipolaire

-Luminescence:

En spectroscopie de luminescence, on amène un échantillon vers un état électronique excité, le plus souvent par irradiation dans une bande d'absorption (photoluminescence). [1] Suite à l'absorption du photon, le système entre rapidement dans une dynamique de désactivation et, en raison de la densité élevée d'états, se retrouve rapidement dans l'état électronique excité le plus bas en énergie. Forcément, la conservation d'énergie implique que le système se retrouve alors dans un état vibrationnel hautement

excité. Pour les systèmes en phase condensées (solide ou liquide), l'échangé d'énergie entre la molécule excitée et son environnement est efficace, de sorte que ce dernier agit généralement en tant que bain thermodynamique et permet à la molécule de se débarrasser de son excédent d'énergie vibrationnelle. Autour de 10^{-10} seconde après l'excitation, le système est donc en équilibre thermique dans l'état électronique excité le plus bas en énergie. Cette tendance très répandue qu'ont les systèmes de se retrouver rapidement dans l'état électronique excité le plus bas en énergie suite à leur excitation, peu importe généralement la multiplicité de celui-ci, fût rationalisée par Michael Kasha vers 1950 et est souvent désignée sous le terme réglé de Kasha.[2] Afin de retourner vers l'état fondamental, le système excité peut procéder soit par voie radiative (luminescence) ou non-radiative (par des processus similaires à ceux qui ont rapidement lieu suite à l'excitation). Ces deux processus sont généralement en compétition l'un avec l'autre et leur rapidité respective détermine l'intensité de l'émission de lumière. La constante de vitesse globale du processus de désactivation est donc la somme des contributions radiatives et non-radiative

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{non-rad}$$

Ces processus étant du premier ordre, on définit les durées de vie radiative et globale (Observée) du système par les équations suivantes :

$$\tau_{tot} = \frac{1}{k_{tot}} ; \quad \tau_{rad} = \frac{1}{k_{rad}}$$

De façon similaire au traitement présenté pour l'absorption, le lien entre l'intensité d'une transition de luminescence et les fonctions d'onde des états impliqués est fait par le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée :

$$\begin{aligned} A_{n \rightarrow m} &= k_{rad} \\ &= 8\pi h \bar{\nu}^3 \frac{g_n}{g_m} B_{m \rightarrow n} \end{aligned}$$

On constate donc que, en l'absence de contribution non-radiative, les transitions de luminescence très rapides (grande constante k_{rad}) sont liées à une très grande probabilité de transition (coefficient d'Einstein $B_{m \rightarrow n}$ élevé), donc à un grand moment de transition dipolaire. Traditionnellement, les

transitions de luminescence permises par le spin sont classées sous le terme «fluorescence», alors que celles interdites par le spin le sont sous le terme «phosphorescence». Ces distinctions, fort pertinentes en spectroscopie de molécules organiques, perdent de leur sens en présence de couplage spin-orbite ; aussi, le terme plus récent de «luminescence» est souvent préféré en spectroscopie inorganique

I-9-Diagramme de Jablonski

Le diagramme de Perrin-Jablonski (voir la figure 6) est la représentation privilégiée qu'utilisent les photochimistes pour discuter du devenir d'un complexe après absorption d'un photon. Il permet de rassembler les différents états excités dans lesquels le complexe étudié peut se trouver. L'axe des ordonnées correspond aux énergies par rapport à une référence qui est généralement choisie comme étant l'état fondamental du complexe. L'axe des abscisses est une coordonnée de réaction qui varie significativement selon la nature de l'état formé. On prend généralement une distance en Å.

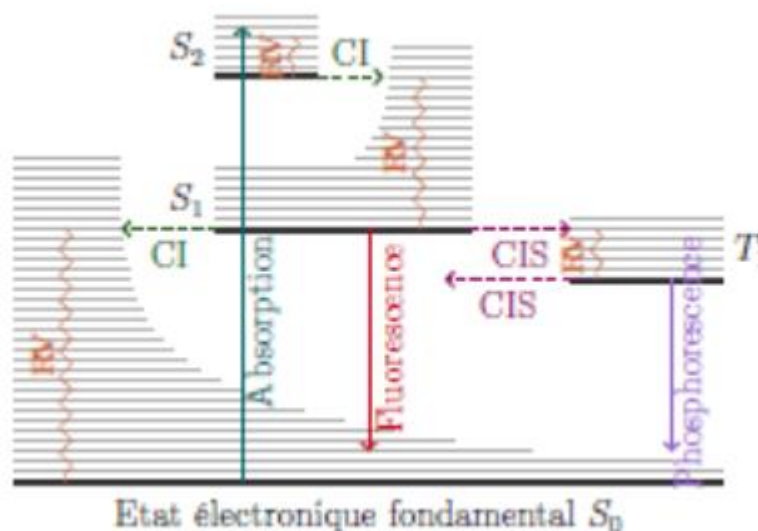


Figure I-6 : Diagramme de Jablonski

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

réorganisation des électrons et que le système reste à sa géométrie initiale (celle qu'il avait dans l'état fondamental) durant la transition.

I-10-Théorie du champ cristallin

I-10-1-Levée de dégénérescence des orbitales

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

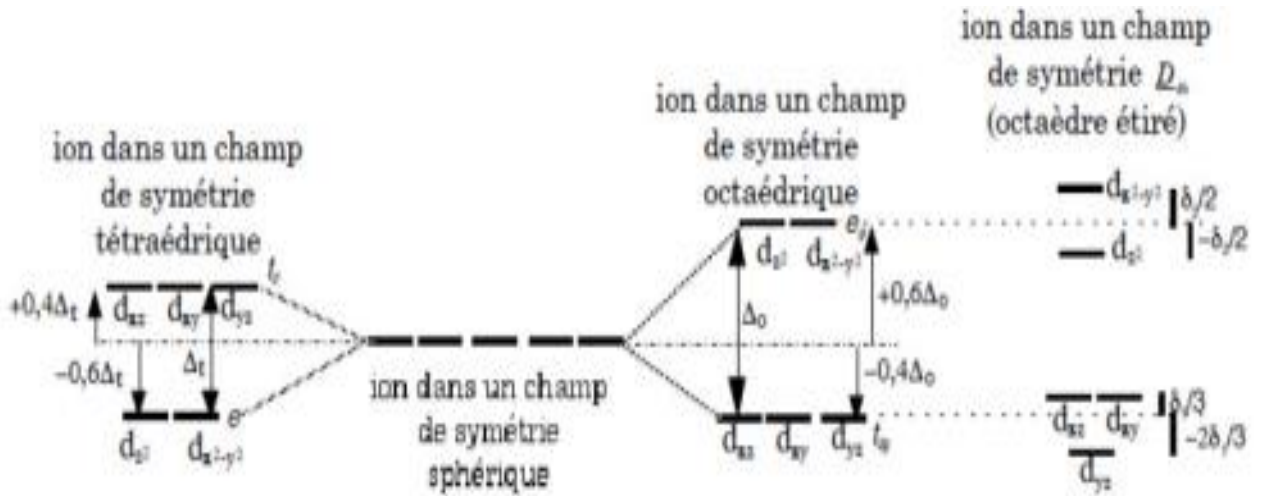
I-10-2-Complexes octaédriques :

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

I-10-3-Abaissement de symétrie

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

(passage au plan carré, l'orbitale dz² passe au-dessous de dxy. Ces résultats se traduisent par les diagrammes suivants :



FIGUR.I-7 – Représentation de levée de dégénérescence.

I-11- Intensité des bandes d'absorption :**I-11-1 Force d'oscillateur :**

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

L'intensité lumineuse dI absorbée suivant cette transition, par un gaz constitué d'atomes Répartis de façon homogène sur une fine couche d'épaisseur dl est donnée par la relation [3]

$$dI = -Ia(\omega)dl$$

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

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

Avec e la charge de l'électron, m_e sa masse, h la constante de Planck, et c la célérité de la lumière dans le vide. Ce qui donne l'expression de la force d'oscillateur tel que :

$$f_{i \rightarrow j} = \frac{C^2 m_e}{N_i \pi^2} \int_{\omega} a(\omega) d\omega$$

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

$$a(\omega) = E(\omega)C_g \ln 10$$

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

I-11-2 Bande d'absorption :

Le spectre expérimental est composé de différentes bandes d'absorption. En première Approximation, chacune de ces bandes B dont la structure varie selon les transitions vibrationnelles impliquées, se caractérise par deux paramètres. Le premier est révélé comme étant la position du maximum d'absorption de la bande. Cette position s'exprime en unité d'énergie et se note $\omega_{0 \rightarrow 0}$. Elle représente l'énergie de la transition entre le niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental, et le niveau vibrationnel 0 de l'état excité singulet considéré. Le second paramètre est l'intensité de la bande pour la position $\omega_{0 \rightarrow 0}$. 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 E_G et le profil lorentzien E_L . Chaque bande d'absorption est vue comme une fonction gaussienne normalisée et centrée sur l'énergie $w_0 \rightarrow 0$. 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 :

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

Où μ est l'espérance mathématique et a est l'écart type.

II-1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile

II-2-1- Equation de Schrödinger :

Les molécules sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II -1})$$

Tel que E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal. H est l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [5].

$$H_{TOT} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} . \quad (\text{II -2})$$

$$H = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right]$$

Dans laquelle les termes $T_{e,-e}$, V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement :

- $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$ (est l'énergie cinétique des électrons)
- $T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k$ (est l'énergie cinétique des noyaux)
- $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i=j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ (Interaction répulsive (électron -électron))
- $V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{l,l=k} U_{lk} = \frac{1}{2} \sum_{l,l=k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_k|}$ (Interaction répulsive (noyaux - noyaux))
- $V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} U_{ik} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ (Interaction attractive (noyaux - électron))
- e : la charge de l'électron.
- m : la masse de l'électron.
- M : masse de noyau.
- \vec{r}_i, \vec{r}_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement
- \vec{R}_k, \vec{R}_l : définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.
- Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Donc on peut écrire l'équation ... conduit à la évolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

II-2-2 Approximation de Born-Oppenheimer:

Suivant *Born* et *Oppenheimer* [6], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (II-2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [6] :

$$H_{\text{tot}} = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-3})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II -4})$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de n_e électrons :

E_{totale} : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_N \quad (\text{II -5})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II-2-3 Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de Hartree [7] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approx} = \Psi_1(r_1). \Psi_2(r_2) \dots \Psi(r_N) \quad (\text{II -6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- ❖ La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- ❖ Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [8] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II}_7)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{II}_8)$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation (II -8) est issu directement du noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II -8) appelé potentiel moyen auto-cohérent présente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{II}_9)$$

Ou:

$$\rho_i(r') = \sum_{i=j} |\Psi_i(r')|^2 \quad (\text{II}_{10})$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (II -8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II-2-4-Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock-Roothaan:

L'approximation LCAO (Linear Combinaison Atomic Orbital) proposée par Mulliken [9] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques Φ_μ qui constituera la base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires Ψ_i (seule la partie spatiale du spin orbital est considérée)

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \Phi_\mu \quad (\text{II}_{11})$$

Où ($c_{\mu i}$) sont les coefficients des orbitales moléculaires et (ϕ_{μ}) est l'ensemble d'orbitales atomiques servant comme base pour le développement de l'orbitale moléculaire $F(\mathbf{r})$. Les équations de Hall-Roothaan sont exprimées sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (\text{II}_12)$$

Où (C) est la matrice des coefficients du développement et ϵ est la matrice diagonale contenant les énergies mono-électroniques de chaque orbitale est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \mathbf{F} \phi_{\nu} d\tau \quad (\text{II}_13)$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau \quad (\text{II}_14)$$

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

II-2-5-Les méthodes post Hartree-Fock :

Dans la théorie Hartree, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est E_{HF} , c'est la limite Hartree-Fock. Or cette théorie est approximative car elle néglige l'énergie de corrélation des électrons. Donc, il est important de rappeler que les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées. La contribution de cette interaction inter électronique d'origine quantique à l'énergie totale est faible, mais son calcul devient capital dans beaucoup de cas où les différences énergétiques entre états sont faibles.

D'après Löwdon l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte du système [10] :

$$E_{Corr} = E_{HF} - E_{exa} \quad (\text{II}_15)$$

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

- Méthode de perturbation Moller-Plesset[11] aux différents ordres (**MP2, MP3, MP4 et MP6**).
- Méthode de configuration-interaction (**CI**) [12].
- Méthode Coupled-Cluster (**CC**) [13].

II-3-La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT : Densité fonctionnelle théorie) vint avec la publication des deux articles de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [14], et de *Kohn et Sham* en 1965 [15], qui fondèrent les bases de cette théorie.

La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre élevé de particule.

II-3-1-Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

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

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique(ρ).

II-3-2-La Densité Electronique :

Puisque les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle [16], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique(ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

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

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

$\rho(r)$ Représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r .

Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Finalement, on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que Ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

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

II-3-3-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

C'est en 1964 que Hohenberg et Kohn établissent deux théorèmes qui constituent les bases de la DFT [17].

II-3-3-1-Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Il s'énonce comme suit : « toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ». Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II-16})$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int [\rho(r)] V_{ext}(r) d(r) \quad (\text{II-17})$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

II-3-3-2-Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [18].

Ce deuxième théorème découle du fait que, pour un nombre d'électrons N fixé, l'énergie est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, pour la densité électronique correspondante. Soit :

$$E < E[\rho(r)] \quad (\text{II-18})$$

La minimisation de l'énergie sous la contrainte de normalisation est traitée par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Elle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, pour une densité qui satisfait les conditions $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = N$, et qui est associée à un potentiel extérieur V_{ext} , l'énergie résultante est une borne supérieure de l'énergie à l'état fondamental.

$$\frac{\delta}{\delta \rho} (E[\rho(r)] - \mu[\int [\rho(r)] dr - N]) = 0 \quad (\text{II-19})$$

$$\Rightarrow \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} [\int [\rho(r)] dr] = 0 \quad (\text{II-20})$$

En remplaçant dans la dernière équation $E[\rho(r)]$ par l'expression (II-17), on obtient l'équation ci après, de type Euler-Lagrange, et qui représente l'équation de base de la DFT.

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK\rho(r)}}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-21})$$

II-3-4-Les équations de Kohn-Sham:

Kohn et Sham[15] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe vibrationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{vext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{vext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-22})$$

Ou:

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

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

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

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II-23})$$

Où

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

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-24})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-25})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière Auto-cohérente, l'ensemble des équations (II-25), appelées équations de Kohn et Sham.

LA Somme des trois termes $V_{\text{H}} + V_{\text{xc}} + V_{\text{ext}}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II-3-5-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. [19]

II-4-a-Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-26})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-27})$$

La résolution auto cohérente des équations (II-27) est souvent commue dans la littérature sous le nom de méthode LDA. Où la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité $\rho(\vec{r})$ d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II-28})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac [20]:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (\text{II-29})$$

Où $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3}$: est le rayon de Wigner-Seitz [21] (rayon de sphère qui contient un électron).

La contribution de corrélation pour les hautes densités ($r_s \rightarrow 0$), est donnée par la formule de Perdew et Zunger [22]:

$$\varepsilon_c[\rho] = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \quad (\text{II-30})$$

avec : $C_0 = 0.031091$, $C_1 = 0.046644$, $C_2 = 0.00664$, $C_3 = 0.01043$.

Et pour les faibles densités ($r_s \rightarrow \infty$), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair [23]:

$$\varepsilon_c[\rho] = \frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} \quad (\text{II-31})$$

Avec : $d_0 = 0.4335$. $d_1 = 1.4408$ [24]

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précises que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) sont présentés.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins [25].

II-4-b-Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité uniforme. Cependant les électrons des systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de gradient (c'est-à-dire sa dérivée corrélacion en fonction de la densité). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélacion est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-32})$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélacion. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang [26], et par Perdew, Burke et Ernzerhof [27] sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE) [28].

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la **LDA** [29].

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison [30].

II-4-1-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. Le 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 :

$$\chi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\xi r) \quad (\text{II-33})$$

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 :

$$G_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} r^{l-1} \exp(-\xi r^2) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{II-34})$$

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

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

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 bases **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 bon résultat .

On a le type de base suivant **STO-NG** ($N=1,2,3,6$) c'est base on était populaire dans les années 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 exposant est son donc identique

cela ne permet pas des déformations de noyage électronique dans les directions de chacun de ces orbitales par conséquent on trouve que les fonctions d'onde dans les calculs utilisent les orbitales **STO-NG** ne sont anisotropes.

Pour ajuster la forme des **OA** on dit qu'une **OA** est la somme de deux fonctions **STO** qui diffèrent l'une de l'autre par leur exposant 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 orbitales 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 Orbitales de Cœur. «-»: signifie Split-Valence c.-à-d. traitement des orbitales 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 : signifie rcorrélacion consiste

PV; pour polarisation de valence

XZ; pour double triple et quarter,,,,,,,,,,,,,zeta

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

II-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 déterminante 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 mono électronique 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 peut être utilisé pour le calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification périodique

III-1- Détails de calcul :

A partir de structures X-ray, la géométrie S_0 des états de base du complexe étudié a été optimisée dans le dichlorométhane en utilisant la théorie de la DFT avec quatre fonctionnelles B3LYP [23-25], PBE0 [26], CAM-B3LYP [27, 28] et M06-2X [29, 30] sans aucune contrainte et confirmée comme minima par des calculs de fréquence. Les électrons de l'iridium ont été décrits par l'ensemble de base LANL2DZ [31, 32], tandis que les autres atomes ont été décrits par l'ensemble de base 6-31G (d,p) [33-35]. L'effet solvant a été implicitement pris en compte en utilisant le modèle du continuum polarisable (PCM) [36, 37]. Les indices de liaison de Wiberg (WBI) [38], basés sur l'analyse des liaisons naturelles [39-42], ont été calculés pour déterminer l'ordre de liaison de la première sphère de coordination autour de l'iridium. Les états d'excitation singulet les plus bas ont été étudiés avec la méthode TD-DFT. Les calculs DFT et TD-DFT ont été effectués par le programme Gaussian 09 [44] et les calculs WBIs ont été effectués en utilisant le programme NBO [45] implémenté en Gaussien. Nous avons utilisé Avogadro-1 [46] pour obtenir des orbites isosurfaces et pour visualiser des structures géométriques.

III-2- Résultats et discussions

III-2-1- Etude structurelles

La structure géométrique du complexe 1 a été entièrement optimisée avec les fonctionnelles et l'ensemble de base mentionnés ci-dessus. Les WBI ont été calculés à l'aide des analyses NBO pour mesurer l'ordre de liaison des liaisons métal-ligand. Les WBI calculées, les longueurs de liaison et les angles de valence des paramètres structurels sélectionnés sont indiqués dans le Tableau 2 avec les données radiographiques respectives. Les quatre fonctionnelles montrent que le complexe 1 adopte une géométrie de coordination pseudo-octaédrique autour du métal (figure 8). Les paramètres géométriques calculés avec les quatre fonctions sont proches et sont tous en bon accord avec les données expérimentales, PBE0 est légèrement plus précis. Les liaisons Ir-N1 et Ir-C₁ (ppy1) sont respectivement plus courtes que les liaisons Ir-N2 et Ir-C2 (ppy2). Ce résultat est dû à l'encombrement stérique entre le groupe trifluorométhyl-pyridyle du ligand ppy2 et le cycle phényle du ligand picolinate qui augmente la longueur des liaisons Ir-N2 et Ir-C2. Pour la même raison, l'angle N1-Ir-N3 est plus court que N2-Ir-N3. La liaison Ir-N3 est plus longue que les autres liaisons Ir-N montrant une faible interaction entre l'iridium et l'azote du ligand picolinate, cette conclusion est confirmée par un ordre de liaison faible. Les calculs du WBI montrent que la liaison Ir-O a l'ordre de liaison le plus faible, ce qui indique un caractère covalent faible de cette liaison par rapport aux liaisons Ir-N et Ir-C. Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres complexes similaires [47, 48].

Tableau III-1 : Sélection de longueurs de liaison (en Å) et d'angles de liaison (en °) optimisés et expérimentaux des complexes 1 avec les indices de liaison de Wiberg (WBI) calculés avec les quatre fonctions.

	B3LYP*	PBE0	CAM-B3LYP	M06-2X	Exp ⁽²⁴⁾
Ir-N ₁	2.065 (0.42)	2.040 (0.43)	2.057 (0.41)	2.058 (0.40)	2.010
Ir-N ₂	2.076 (0.41)	2.050 (0.42)	2.068 (0.40)	2.068 (0.39)	2.034
Ir-N ₃	2.204 (0.23)	2.162 (0.25)	2.181 (0.23)	2.210 (0.21)	2.144
Ir-C ₁	2.011 (0.73)	1.991 (0.73)	2.004 (0.72)	1.980 (0.74)	2.009
Ir-C ₂	2.022 (0.70)	2.004 (0.70)	2.016 (0.69)	1.993 (0.71)	1.976
Ir-O	2.209 (0.19)	2.180 (0.20)	2.186 (0.20)	2.227 (0.17)	2.160
N ₁ -Ir-N ₂	175.1	175.1	174.8	175.3	174.7
N ₁ -Ir-N ₃	88.7	88.8	88.9	88.2	91.4
N ₂ -Ir-N ₃	95.7	95.7	95.9	96.0	93.6
N ₁ -Ir-C ₁	80.2	80.5	80.2	80.7	80.1

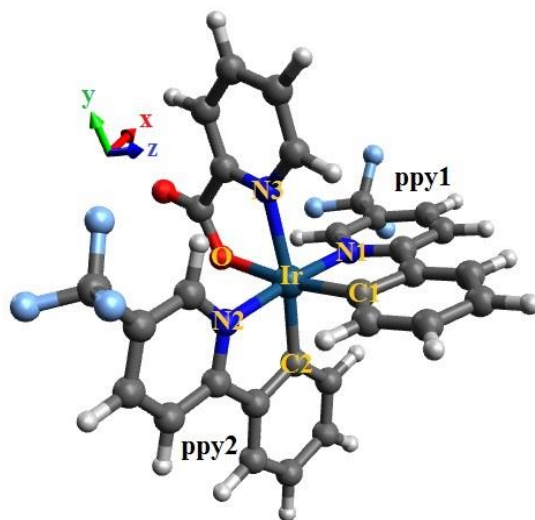


Figure III-1 : Structure géométrique du complexe 1

III-3- Orbitales moléculaires de Kohn-Sham

Les énergies et les compositions des FMO calculées avec les quatre fonctions hybrides du complexe 1 en état de marche sont données dans le tableau 3. Les isosurfaces HOMO et LUMO et leurs niveaux d'énergie calculés sont présentés dans le schéma 1 avec les données expérimentales. Toutes les fonctions montrent que les orbitales moléculaires inoccupées indiquées dans le tableau 3 sont délocalisées sur les orbitales π_{ppy}^* , sauf L+2 et L+5 qui sont principalement distribuées sur le noyau phényle du ligand picolate. Notant que M06-2X montre que les orbitales π_{ppy}^* et π_{pic}^* contribuent toutes deux aux orbitales L+2 et L+3. Le HOMO est contribué avec une proportion mixte des orbitales dIr et π_{ppy} ; la contribution des orbitales π_{ppy} est légèrement plus dominante. Pour les autres orbitales occupées, les quatre fonctions sont parfois en désaccord, par exemple la fonction méta-hybride M06-2X montre que les orbitales dIr contribuent de manière significative à toutes les orbitales occupées indiquées dans le tableau 2 ; cela permet de prévoir les états excités dominés par un caractère de transfert de charge mixte MLCT/LLCT dans le spectre UV-vis de M06-2X. Le niveau d'énergie HOMO le plus élevé est obtenu avec la fonction B3LYP et le plus bas avec la fonction CAM-B3LYP ; donc avec une différence de niveau d'énergie de $\sim 2,52$ eV. PBE0 et M06-2X abaissent le niveau d'énergie HOMO calculé avec B3LYP de $\sim 0,38$ et $\sim 2,24$ eV respectivement. La fonction méta-hybride et la fonction d'échange à distance séparée donnent une grande différence d'énergie par rapport aux deux fonctions hybrides B3LYP et PBE0. Les écarts d'énergie calculés sont classés par ordre décroissant CAM-B3LYP > M06-2X > PBE0 > B3LYP ; dans le même ordre de pourcentage de durée d'échange HF CAM-B3LYP (0,19 à courte portée + 0,65 à longue portée) > M06-2X (0,54) > PBE0 (0,25) > B3LYP (0,20). Nos résultats sont conformes aux études récentes [49, 50]. Cette différence considérable entre les écarts d'énergie calculés donnera des spectres d'absorption UV-visible décalés. Une comparaison directe entre l'écart d'énergie calculé et l'écart d'énergie expérimental n'est pas évidente car les valeurs propres de LUMO calculées avec des fonctions hybrides n'ont aucune signification physique [51]. Cependant, nous pouvons conclure que B3LYP donne une différence d'énergie proche de la différence expérimentale mesurée par voltampérométrie cyclique par rapport aux autres différences d'énergie fonctionnelles.

Tableau III-2 : Energies et caractères (>20%) des orbitales moléculaires de Kohn-Sham frontière du complexe 1 calculées avec toutes les fonctions.

	B3LYP		PBE0		CAM-B3LYP		M06-2X	
	ϵ (eV)	Character	ϵ (eV)	Character	ϵ (eV)	Character	ϵ (eV)	Character
L+6	-0.404	94% π_{ppy}^*	-0.192	96% π_{ppy}^*	0.303	85% π_{ppy}^*	-0.24	97% π_{ppy}^*
L+5	-1.435	86% π_{pic}^*	-1.245	84% π_{pic}^*	-0.12	85% π_{pic}^*	-0.44	86% π_{pic}^*
L+4	-1.699	97% π_{ppy}^*	-1.499	97% π_{ppy}^*	-0.409	96% π_{ppy}^*	-0.79	99% π_{ppy}^*
L+3	-1.831	81% π_{ppy}^*	-1.652	79% π_{ppy}^*	-0.564	82% π_{ppy}^*	-0.908	40% π_{pic}^* + 59% π_{ppy}^*
L+2	-2.070	95% π_{pic}^*	-1.901	94% π_{pic}^*	-0.799	94% π_{pic}^*	-1.042	70% π_{pic}^* + 29% π_{ppy}^*
L+1	-2.294	93% π_{ppy}^*	-2.118	93% π_{ppy}^*	-1.086	94% π_{ppy}^*	-1.428	95% π_{ppy}^*
LUMO	-2.382	92% π_{ppy}^*	-2.215	92% π_{ppy}^*	-1.192	94% π_{ppy}^*	-1.555	96% π_{ppy}^*
$\Delta\epsilon$	3.386		3.766		5.905		5.635	
HOMO	-5.768	43% dIr + 52% π_{ppy}	-5.981	54% π_{ppy} + 41% dIr	-7.097	40% dIr + 55% π_{ppy}	-7.193	35% dIr + 61% π_{ppy}
H-1	-6.446	61% dIr + 24% π_{ppy}	-6.684	59% dIr + 26% π_{ppy}	-7.922	42% dIr + 48% π_{ppy}	-7.957	97% π_{ppy}
H-2	-6.634	56% dIr + 39% π_{ppy}	-6.868	53% π_{ppy} + 42% dIr	-8.008	75% π_{ppy}	-8.142	63% π_{ppy} + 28% dIr
H-3	-6.689	82% π_{ppy}	-6.914	69% π_{ppy} + 24% dIr	-8.102	54% dIr + 40% π_{ppy}	-8.235	63% π_{ppy} + 29% dIr
H-4	-6.92	91% π_{ppy}	-7.157	89% π_{ppy}	-8.305	81% π_{ppy}	-8.387	56% π_{ppy} + 35% dIr
H-5	-7.041	86% π_{ppy}	-7.284	86% π_{ppy}	-8.452	83% π_{ppy}	-8.517	52% π_{ppy} + 41% dIr

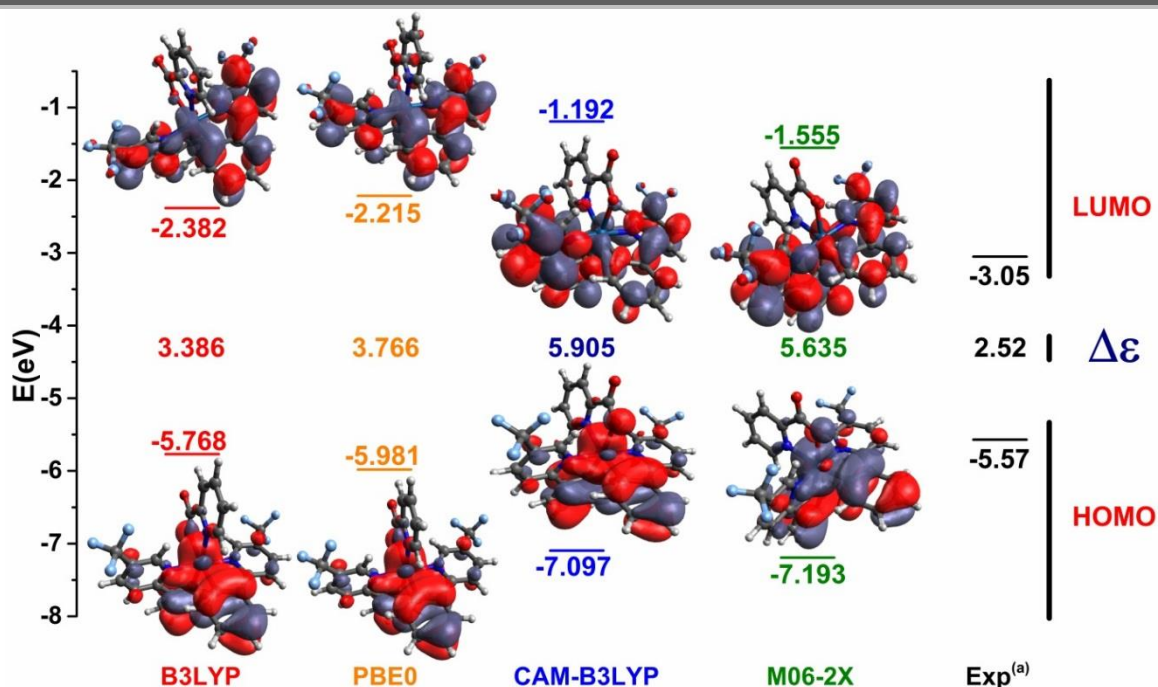


Figure III-2 : écarts énergétiques calculés et expérimentaux (eV), niveaux d'énergie HOMO et LUMO et leurs isosurfaces du complexe 1. Données expérimentales de la référence [22].

III-4- Étude TD-DFT

Les transitions verticales vers les états d'excitation singlet de faible altitude du complexe 1 à l'état fondamental ont été étudiées au TD-DFT dans du dichlorométhane avec les mêmes fonctions et les mêmes jeux de base. L'analyse a été effectuée sur la base des orbitales de transition naturelles (ONT). Cette analyse est très utile pour identifier la transition électron-trou réelle dans chaque absorption de S₀-S_n. Les longueurs d'onde, les forces des oscillateurs, les paires de NTO et le caractère des états d'excitation des singlets sélectionnés ($f > 0,07$) sont indiqués dans le tableau 4. Les spectres électroniques simulés et expérimentaux du complexe 1 sont représentés sur la figure 9. Les spectres PBE0 et B3LYP correspondent au spectre expérimental dans la région bleue ; ils commencent à 530 et 505 nm respectivement ; près des valeurs observées, 520 nm. Alors que CAM-B3LYP et M06-2X en rouge décalent de manière significative le spectre dans cette région et montrent que le complexe 1 commence à absorber à 435 et 420 nm respectivement. Ces résultats sont dus à la différence entre les écarts d'énergie calculés. L'absorption S₀-S₁ calculée avec B3LYP (466 nm, $f=0,07$) et PBE0 (438 nm, $f=0,08$) peut être attribuée à la bande faible observée à 468 nm. Le NTO du trou de cette absorption est principalement contribué par les orbitales π_{ppy} et d_{Ir} , tandis que les NTO des électrons sont délocalisés sur l'orbite π_{ppy}^* (figure 10). L'absorption S₀-S₁ calculée avec CAM-B3LYP (372 nm, $f=0,15$) et M06-2X (360 nm, $f=0,16$) a la même forme et le même caractère (LLCT/MLCT) que B3LYP et PBE0 mais est

considérablement décalée. L'épaule observée à 365 nm est attribuée à l'absorption S0-S7 calculée à 362 nm avec B3LYP ($f=0,08$) qui correspond à la transition $\pi_{\text{ppy}} + \text{dIr} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$. Dans la région UV-C, CAM-B3LYP et M06-2X sont plus précis que PBE0 et B3LYP. En effet, la bande la plus intense est calculée à 276 nm (S0-S11, $f=0,37$) avec CAM-B3LYP et à 273 nm (S0-S10, $f=0,25$) avec M06-2X proche de la bande intense observée de 270 nm. Les analyses NTO montrent que l'absorption de S0-S11 calculée avec CAM-B3LYP correspond à un caractère de transfert de charge pur de ligand à ligand ($\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi_{\text{ppy}}^*$). Alors que l'absorption S0-S10 calculée avec M06-2X correspond à deux paires NTO, la première paire électrons-trous avec un poids de contribution important (70%) ; se produit à partir des orbitales $\pi_{\text{ppy}1}$ et dIr jusqu'à l'orbitale $\pi_{\text{ppy}1}^*$ et la seconde paire électrons-trous avec un poids de contribution faible (30%) ; se produit à partir des orbitales $\pi_{\text{ppy}2}$ et dIr jusqu'à l'orbitale $\pi_{\text{ppy}2}^*$. Comme le montre le tableau 5, PBE0 est plutôt favorable aux transitions de transfert de charge ligand-ligand car il donne des états excités LLCT plus purs que les autres fonctionnels. Alors que M06-2X donne moins d'états LLCT purs (un seul S15) et plus d'états MLCT/LLCT mixtes parce que les orbitales π_{ppy} et dIr contribuent à presque toutes les orbitales occupées comme indiqué ci-dessus dans les analyses FMOs. Les quatre fonctions montrent que plusieurs absorptions se produisent entre les orbitales $\pi_{\text{ppy}} + \text{dIr}$ et l'orbitale π_{pic}^* avec des forces d'oscillateur importantes ; CAM-B3LYP donne les intenses S0-S12 et S0-S13 calculées à 274 et 263 nm

Tableau III-3. Longueurs d'onde, forces des oscillateurs, paires de NTO et caractère des états d'excitation de singlet sélectionnés ($f > 0,07$) obtenus avec les quatre fonctions.

State	TD-DFT (KS-MO)			NTOs			
	λ/nm	$f > 0,07$	Transition	Weight >20%	Hole	Electron	Character
B3LYP							
S ₁	466	0.07	HOMO→LUMO (97%)	97%	52% π_{ppy} + 43% dIr	93% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₇	362	0.08	H-1→L+1 (72%)	85%	23% π_{ppy} + 61% dIr	92% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₁₃	327	0.08	H-3→L+1 (73%)	80%	92% π_{ppy}	93% π_{ppy}^*	LLCT
S ₁₄	322	0.08	H-2→L+2 (50%),	60%	28% π_{ppy} + 66% dIr	94% π_{pic}^*	LLCT/MLCT
			H-1→L+3 (25%)	30%	23% π_{ppy} + 61% dIr	81% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₂₁	300	0.23	H-4→L+1 (42%)	61%	90% π_{ppy}	93% π_{ppy}^*	LLCT
			H-1→L+4 (21%)	34%	23% π_{ppy} + 61% dIr	73% π_{ppy}^* + 24% π_{pic}^*	LLCT/MLCT
S ₂₄	290	0.16	H-3→L+3 (50%)	62%	64% π_{ppy} + 29% dIr	86% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
			H-2→L+4 (24%)	24%	57% π_{ppy} + 38% dIr	92% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₂₆	287	0.09	H-3→L+3 (21%),	40%	66% π_{ppy} + 29% dIr	49% π_{ppy}^* + 50% π_{pic}^*	LLCT/MLCT
			H-1→L+5(17%)	20%	58% π_{ppy} + 37% dIr	80% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₂₉	281	0.13	H-3→L+4 (72%)	80%	92% π_{ppy}	96% π_{ppy}^*	LLCT
S ₃₂	275	0.09	H-2→L+5 (62%)	70%	29% π_{ppy} + 65% dIr	86% π_{pic}^*	LLCT/MLCT
			H-5→L+2 (17%)	20%	92% π_{ppy}	96% π_{pic}^*	LLCT
S ₃₄	270	0.14	HOMO→L+6 (56%)	80%	52% π_{ppy} + 43% dIr	68% π_{ppy} + 34% dIr	LLCT/MLCT
CAM-B3LYP							
S ₁	372	0.15	HOMO→LUMO (88%)	90%	48% π_{ppy} + 49% dIr	95% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₆	296	0.07	HOMO→L+3 (52%)	60%	48% π_{ppy} + 48% dIr	80% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
			H-1→L+1(26%)	30%	31% π_{ppy} + 61% dIr	90% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₁₀	279	0.11	H-4→L+1 (20%)	70%	85% π_{ppy}	95% π_{ppy}^*	LLCT
			H-2→LUMO (36%)	20%	73% π_{ppy} + 23% dIr	95% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₁₁	276	0.37	H-4→LUMO (23%)	70%	78% π_{ppy}	94% π_{ppy}^*	LLCT
			H-2→L+1 (27%)	20%	74% π_{ppy} + 22% dIr	93% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT

S ₁₂	274	0.07	H-2→L+2 (26%) H-1→L+2 (53%)	90%	20% π_{pic} + 66% dIr	94% π_{pic}^*	LLCT/MLCT
S ₁₃	263	0.08	H-3→L+2 (67%) H-6→L+2 (6%),	90%	20% π_{pic} + 66% dIr	96% π_{pic}^*	LLCT/MLCT
S ₁₇	257	0.15	H-1→L+3 (22%) HOMO→L+5 (32%)	40% 40%	47% π_{ppy} + 48% dIr 38% π_{ppy} + 52% dIr	86% π_{ppy}^* 85% π_{pic}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₁₉	251	0.10	H-3→L+3 (14%) H-3→L+4 (3%)	60% 20%	22% π_{ppy} + 75% dIr 36% π_{ppy} + 58% dIr	53% π_{ppy} + 44% dIr 80% π_{ppy}	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
M06-2X							
S ₁	360	0.16	HOMO→LUMO (86%)	90%	52% π_{ppy} + 45% dIr	94% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₄	288	0.07	H-4→LUMO (14%) H-2→LUMO (36%)	90%	26% π_{ppy} + 67% dIr	86% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₈	279	0.07	H-3→LUMO (30%) HOMO→L+4 (22%)	60% 30%	57% π_{ppy} + 40% dIr 52% π_{ppy} + 44% dIr	93% π_{ppy}^* 93% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₉	276	0.09	H-3→LUMO (14%) H-1→LUMO (28%)	70% 20%	72% π_{ppy} + 24% dIr 72% π_{ppy} + 25% dIr	94% π_{ppy}^* 74% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₁₀	273	0.25	H-5→LUMO (14%) H-4→L+1 (19%) H-1→L+1 (21%)	70% 30%	45% π_{ppy} + 52% dIr 61% π_{ppy} + 34% dIr	93% π_{ppy}^* 93% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₁₁	271	0.16	H-5→L+1 (24%) H-3→L+1 (21%)	80%	36% π_{ppy} + 60% dIr	89% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₁₅	259	0.07	H-4→L+1 (12%) H-3→LUMO (13%)	50% 30%	95% π_{ppy} 51% π_{ppy} + 45% dIr	96% π_{ppy}^* 70% π_{ppy}^*	LLCT LLCT/MLCT
S ₁₈	250	0.13	H-2→L+2 (26%) HOMO→L+5 (20%)	50% 30%	60% π_{ppy} + 22% dIr 41% π_{ppy} + 52% dIr	36% π_{ppy}^* + 59% π_{pic}^* 30% π_{ppy}^* + 56% π_{pic}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₂₁	243	0.15	H-3→L+2 (19%) H-2→L+3 (20%)	50% 30%	31% π_{ppy} + 57% dIr 38% π_{ppy} + 53% dIr	52% π_{ppy}^* + 37% π_{pic}^* 54% π_{ppy}^* + 40% π_{pic}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
PBE0							
S ₁	438	0.08	HOMO→LUMO (96%)	96%	54% π_{ppy} + 41% dIr	92% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT

S ₉	329	0.07	H-2->LUMO (18%) H-2->L+1 (47%)	80%	34% π_{ppy} + 60% dIr	93% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT
S ₁₃	311	0.12	H-3->L+1 (60%) H-2->L+1 (19%)	80%	90% π_{ppy}	93% π_{ppy}^*	LLCT
S ₁₄	306	0.09	H-3->L+2 (21%) H-2->L+2 (43%)	70% 20%	29% π_{ppy} + 62% dIr 30% π_{ppy} + 57% dIr	94% π_{ppy}^* 81% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT/MLCT
S ₂₁	285	0.28	H-4->L+1 (29%) H-1->L+4 (21%)	40% 30%	31% π_{ppy} + 57% dIr 91% π_{ppy}	90% π_{ppy}^* 93% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT
S ₂₄	275	0.20	H-3->L+3 (31%) H-2->L+4 (32%)	60% 20%	36% π_{ppy} + 57% dIr 87% π_{ppy}	92% π_{ppy}^* 84% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT
S ₂₅	274	0.10	H-3->L+3 (33%) H-2->L+3 (21%)	50%	92% π_{ppy}	79% π_{ppy}^*	LLCT
S ₂₈	267	0.08	H-4->L+2 (15%) H-3->L+4 (53%)	70% 20%	91% π_{ppy} 89% π_{ppy}	97% π_{ppy}^* 76% π_{pic}^* + 23% π_{pic}^*	LLCT LLCT
S ₃₃	258	0.07	H-4->L+3 (53%)	60%	91% π_{ppy}	80% π_{ppy}^*	LLCT
S ₃₄	258	0.22	H-4->L+3 (16%) HOMO->L+6 (52%)	60% 20%	54% π_{ppy} + 41% dIr 89% π_{ppy}	84% π_{ppy}^* 79% π_{ppy}^*	LLCT/MLCT LLCT

Tableau III-4. PBE0, B3LYP, CAM-B3LYP et M06-2X moment dipolaire μ , polarisabilité moyenne $\beta_{DR}\beta$, polarisabilité anisotrope $|\alpha|$, génération de la seconde harmonique induite par le champ électrique en phase gazeuse (EFISHG) $\alpha//$, première hyperpolarizabilité d

	μ	$\langle\alpha\rangle$	$ \alpha $	$\beta//$	β_{HRS}	β_{DR}
B3LYP	11.057	602.409	39.352	-33834.611	1204.090	27.027
PBE0	10.807	586.761	112.276	40843.565	1088.914	2.814
CAM-B3LYP	10.739	563.744	97.315	-211.065	894.984	2.840
M06-2X	11.564	554.041	95.904	-6483.034	814.369	2.210

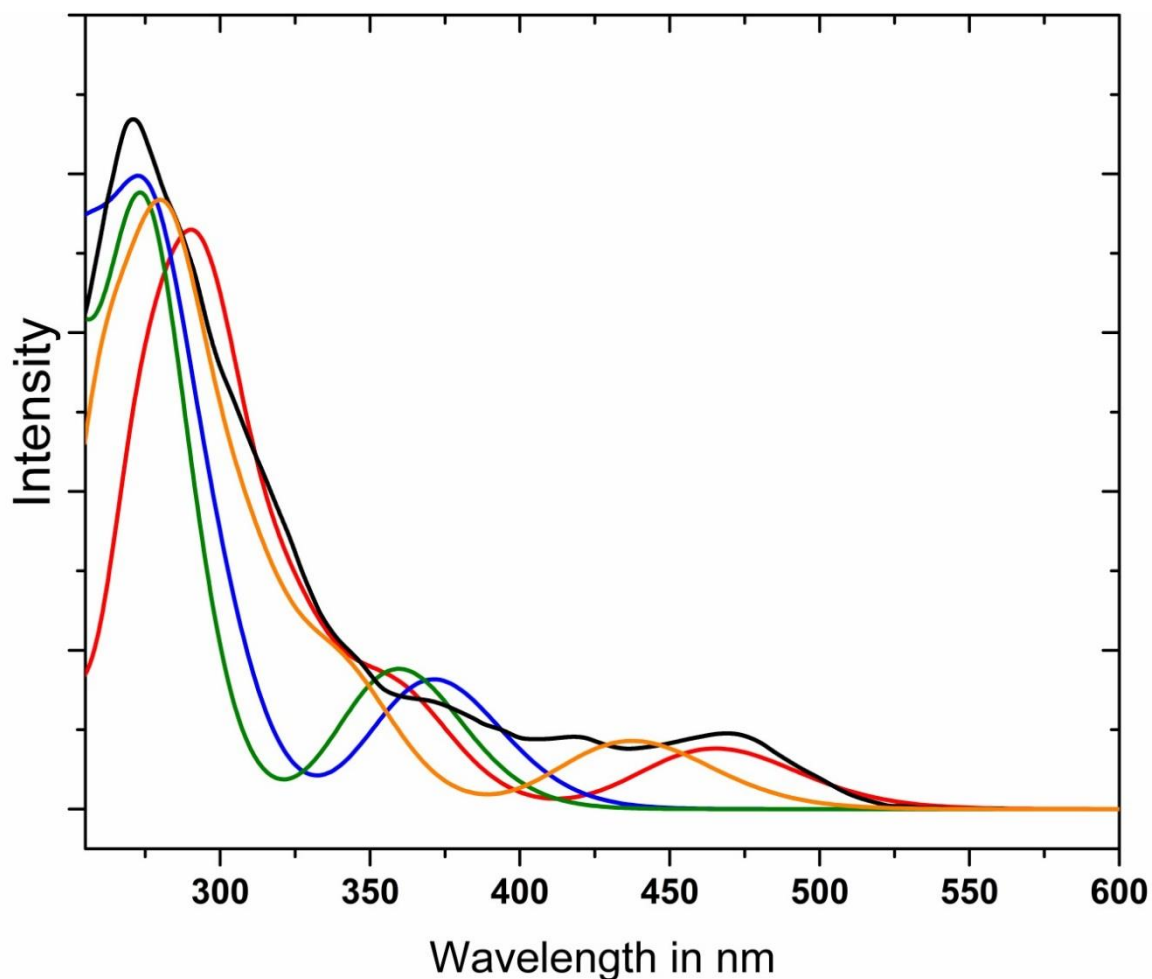


Figure III-3 : Spectres électroniques simulés et expérimentaux du complexe 1, B3LYP (couleur rouge), PBE0 (couleur orange), CAM-B3LYP (couleur bleue), M06-2X (couleur verte), Expérimental (couleur noire) numérisés à partir de la référence [24].

Conclusion

Dans ce travail, les paramètres géométriques, les indices de liaison Wiberg, les orbitales moléculaires de frontière, les spectres d'absorption optique, optique non linéaire et électronique du complexe 1 sont calculés à l'aide des méthodes DFT et TD-DFT. Les paramètres géométriques calculés avec les quatre fonctions sont proches des structures cristallines des rayons X ; le PBE0 est légèrement meilleur. Les ordres de liaison faibles indiquent un caractère covalent faible de toutes les liaisons des ligands Ir, à l'exception des liaisons Ir-C qui sont plus covalentes. Toutes les fonctions montrent que LUMO est délocalisé sur les orbitales π_{ppy}^* et que HOMO est contribué avec une orbitale dIr et π_{ppy} . Les fonctions méta-hybrides (M06-2X) et d'échange à distance séparée (CAM-B3LYP) présentent des écarts d'énergie importants par rapport aux deux fonctions hybrides B3LYP et PBE0. Nous avons démontré, à l'aide de calculs optiques non linéaires, que l'activité de ce type complexe dans le champ optique non linéaire se traduit par un transfert de charge des ligands cyclo métallisés vers les ligands auxiliaires. Une relation inverse entre les premières hyperpolarizabilités β_{HRS} et la fente énergétique HOMO-LUMO a également été obtenue. Les états d'excitation singulet bas du complexe étudié sont caractérisés par un caractère de transfert de charge mixte MLCT/LLCT dans la région visible. Les spectres PBE0 et B3LYP correspondent mieux au spectre expérimental dans la région bleue ; tandis que CAM-B3LYP et M06-2X sont plus précis dans la région UV-C. L'analyse NTO montre que la bande faible observée à 468 nm est attribuée à $\pi_{ppy} + dIr \rightarrow \pi_{ppy}^*$ transition du caractère mixte MLCT/LLCT. La bande intense observée à 270 nm est principalement attribuée au transfert de charge de ligand à ligand de π_{ppy} à π_{ppy}^* orbital.

Références bibliographiques

- [1] : T. C. Brunold et H. U. Gudel. Luminescence spectroscopie. Dans E. I. Solo-
mon et A. B. P. Lever, 'éditeurs, *Inorganic électronique structure and spectroscopie*, volume 1, pages
259–306. John Wiley & Sons, New-York, 1999.
- [2]: M. Kasha. Characterization of electronic transition in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.*,
9:14–19, 1950.
- [3] :MEMOIRE DEMAGISTER, Chimie physique et analytique, BELHADJ HAMZA Dégradation.
photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) différents procédés d'oxydation avancée et
sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Soutenu le 13 janvier 2011.
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
- [4] : E.Brémond. Thèse de doctorat, Univ Pierre et Marie Curie Paris VI,201
- [5] *E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E.Schrondinger, Ann.Phys.,79,361,(1926)*
- [6] *M. Born,R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).*
- [7] *D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928)*
- [8] *V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930).*
- [9] : Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1833-1846.
- [10] : Rivail J.L., « *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* », 2ème édition1998
- [11] : Møller C., Plesset M.S., *Phys. Rev.* 1934, 46, 618-622.
- [12] : Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A., 1986, New York.
- [13] : Cizek J., *Journal of Chemical Physics*, 1966, 45, 4256-4268.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, (1964).
- [15] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, (1965).
- [16]]L. de Broglie, *Ann. Physik* 3, 22 (1925).
- [17] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964)
- [18] W. Khon, *Review of Modern Physics*, vol. 71, N°5, the Nobel foundation 1253 (1998)
- [19] memoir fetati nour el houda (2018) univ .SAIDA

- [20] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- [21] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [22] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [23] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory, Springer, Berlin, 2003
- [25] I. Belabbas, Etude des propriétés physiques des défauts dans les matériaux nitrures-III, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2008.
- [26] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 34, 13244, (1992).
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [28] Y. Zhang et W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80, 890, (1998).
- [29] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2005.
- [30] S. Dennler, Structure et magnétisme de systèmes mixtes 3d/4d et 3d/5d : une étude ab-initio des alliages meacoscopiques aux nanoparticules, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, France, 2004

Références(Chapitre III ET introduction)

- [1] Daniel C and Gourlaouen C, Chemical bonding alteration upon electronic excitation in transition metal complexes, Coord. Chem. Rev. 344 (2017) 131-149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.10.010>.
- [2] Na H and Teets T S, Highly Luminescent Cyclometalated Iridium Complexes Generated by Nucleophilic Addition to Coordinated Isocyanides, J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 6353-6360. <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.8b02416>.
- [3] Ren X-F, Kang G-J, He Q-Q, Zheng C-Y and Ren X-K, A theoretical analysis of the effects of electron-withdrawing substitutions on electronic structures and phosphorescent efficiency of a series of Ir(III) complexes with 2-phenylpyridine ligands, Theor. Chem. Acc. 135 (2016) <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-015-1773-9>.
- [4] Vazart F and Latouche C, Validation of a computational protocol to simulate near IR phosphorescence spectra for Ru(II) and Ir(III) metal complexes, Theor. Chem. Acc. 134 (2015) <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-015-1737-0>.

- [5] Liu H-W, Law W H-T, Lee L C-C, Lau J C-W and Lo K K-W, Cyclometalated Iridium(III) Bipyridine-Phenylboronic Acid Complexes as Bioimaging Reagents and Luminescent Probes for Sialic Acids, *Chemistry - An Asian Journal*. 12 (2017) 1545-1556. <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201700359>.
- [6] Ma D-L, Lin S, Wang W, Yang C and Leung C-H, Luminescent chemosensors by using cyclometalated iridium(iii) complexes and their applications, *Chemical Science*. 8 (2017) 878-889. <http://dx.doi.org/10.1039/c6sc04175b>.
- [7] Sudheesh K V, Jayaram P S, Samanta A, Bejoymohandas K S, Jayasree R S and Ajayaghosh A, A Cyclometalated IrIII Complex as a Lysosome-Targeted Photodynamic Therapeutic Agent for Integrated Imaging and Therapy in Cancer Cells, *Chemistry - A European Journal*. 24 (2018) 10999-11007. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201801918>.
- [8] Zhang Q-C, Xiao H, Zhang X, Xu L-J and Chen Z-N, Luminescent oligonuclear metal complexes and the use in organic light-emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* (2018) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.017>.
- [9] Brahim H and Daniel C, Structural and spectroscopic properties of Ir(III) complexes with phenylpyridine ligands: Absorption spectra without and with spin-orbit-coupling, *Comput. Theor. Chem.* 1040-1041 (2014) 219-229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.01.030>.
- [10] Dang W, Yang X, Feng Z, Sun Y, Zhong D, Zhou G, Wu Z and Wong W-Y, Asymmetric tris-heteroleptic iridium(iii) complexes containing three different 2-phenylpyridine-type ligands: a new strategy for improving the electroluminescence ability of phosphorescent emitters, *Journal of Materials Chemistry C*. (2018) <http://dx.doi.org/10.1039/c8tc02940g>.
- [11] Tamura Y, Hisamatsu Y, Kazama A, Yoza K, Sato K, Kuroda R and Aoki S, Stereospecific Synthesis of Tris-heteroleptic Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes via Different Heteroleptic Halogen-Bridged Iridium(III) Dimers and Their Photophysical Properties, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 4571-4589. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00323>.
- [12] Brahim H, Haddad B, Boukabene M, Brahim S and Ariche B, Theoretical study of geometric structures and electronic absorption spectra of Iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl with different ancillary ligands, *Comput. Theor. Chem.* 1101 (2017) 8-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.016>.

[13] Minaev B, Minaeva V and Ågren H, Theoretical Study of the Cyclometalated Iridium(III) Complexes Used as Chromophores for Organic Light-Emitting Diodes, *The Journal of Physical Chemistry A*. 113 (2009) 726-735. <http://dx.doi.org/10.1021/jp807429h>.

[14] Shon J-H and Teets T S, Potent Bis-Cyclometalated Iridium Photoreductants with β -Diketiminato Ancillary Ligands, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 15295-15303. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02859>.

[15] Boixel J, Guerchais V, Le Bozec H, Jacquemin D, Amar A, Boucekkine A, Colombo A, Dragonetti C, Marinotto D, Roberto D, Righetto S and De Angelis R, Second-Order NLO Switches from Molecules to Polymer Films Based on Photochromic Cyclometalated Platinum(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5367-5375. <http://dx.doi.org/10.1021/ja4131615>.

[16] Cariati E, Pizzotti M, Roberto D, Tessore F and Ugo R, Coordination and organometallic compounds and inorganic-organic hybrid crystalline materials for second-order non-linear optics, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1210-1233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2005.09.013>.

[17] Coe B J, Switchable Nonlinear Optical Metallochromophores with Pyridinium Electron Acceptor Groups, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 383-393. <http://dx.doi.org/10.1021/ar050225k>.

[18] Doisneau G, Balavoine G, Fillebeen-Khan T, Clinet J C, Delaire J, Ledoux I, Loucif R and Puccetti G, Synthesis and nonlinear optical properties of new bimetallic iron/palladium complexes, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 299-304. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-328x\(91\)86414-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-328x(91)86414-1).

[19] Evans R C, Douglas P and Winscom C J, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2093-2126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.007>.

[20] Whittall I R, Humphrey M G, Houbrechts S, Maes J, Persoons A, Schmid S and Hockless D C R, Organometallic complexes for nonlinear optics. 14. Syntheses and second-order nonlinear optical properties of ruthenium, nickel and gold σ -acetylides of 1,3,5-triethynylbenzene: X-ray crystal structures of 1-(HC \equiv C)-3,5-C₆H₃(trans-C \equiv CRuCl(dppm)₂)₂ and 1,3,5-C₆H₃(C \equiv CAu(PPh₃))₃, *J. Organomet. Chem.* 544 (1997) 277-283. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-328x\(97\)00320-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-328x(97)00320-3).

- [21] You Y and Nam W, Photofunctional triplet excited states of cyclometalated Ir(III) complexes: beyond electroluminescence, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7061. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35171d>.
- [22] Yun S-J, Jeon J, Jin S-H, Kang S K and Kim Y-I, Synthesis, Structure, and OLEDs Application of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Utilizing Substituted 2-Phenylpyridine, *Bull. Korean Chem. Soc.* 38 (2017) 788-794. <http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.11173>.
- [23] Becke A D, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648. <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>.
- [24] Hohenberg P and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [25] Lee C, Yang W and Parr R G, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785-789. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.37.785>.
- [26] Adamo C and Barone V, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158. <http://dx.doi.org/10.1063/1.478522>.
- [27] Peach M J G, Helgaker T, Sałek P, Keal T W, Lutnæs O B, Tozer D J and Handy N C, Assessment of a Coulomb-attenuated exchange–correlation energy functional, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 558-562. <http://dx.doi.org/10.1039/b511865d>.
- [28] Yanai T, Tew D P and Handy N C, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [29] Hohenstein E G, Chill S T and Sherrill C D, Assessment of the Performance of the M05–2X and M06–2X Exchange-Correlation Functionals for Noncovalent Interactions in Biomolecules, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 1996-2000. <http://dx.doi.org/10.1021/ct800308k>.
- [30] Zhao Y and Truhlar D G, Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 157-167. <http://dx.doi.org/10.1021/ar700111a>.
- [31] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448799>.

- [32] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448975>.
- [33] Binning R C and Curtiss L A, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr, *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 1206-1216. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540111013>.
- [34] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R and Pople J A, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438955>.
- [35] McLean A D and Chandler G S, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438980>.
- [36] Cancès E, Mennucci B and Tomasi J, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3032. <http://dx.doi.org/10.1063/1.474659>.
- [37] Cossi M, Barone V, Mennucci B and Tomasi J, Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model, *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 253-260. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00106-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00106-7).
- [38] Wiberg K B, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane, *Tetrahedron.* 24 (1968) 1083-1096. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3).
- [39] Foster J P and Weinhold F, Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211-7218. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00544a007>.
- [40] Reed A E and Weinhold F, Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer, *The Journal of Chemical Physics.* 78 (1983) 4066-4073. <http://dx.doi.org/10.1063/1.445134>.
- [41] Reed A E and Weinhold F, Natural localized molecular orbitals, *The Journal of Chemical Physics.* 83 (1985) 1736-1740. <http://dx.doi.org/10.1063/1.449360>.
- [42] Reed A E, Weinstock R B and Weinhold F, Natural population analysis, *The Journal of Chemical Physics.* 83 (1985) 735-746. <http://dx.doi.org/10.1063/1.449486>.

[43] Martin R L, Natural transition orbitals, *The Journal of Chemical Physics*. 118 (2003) 4775-4777. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1558471>.

[44] M.J. Frisch G W T, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,

T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT. (2009)

[45] Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, Carpenter J E, Bohmann J A, Morales C M and Weinhold F, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, USA. (2001)

[46] Hanwell M D, Curtis D E, Lonie D C, Vandermeersch T, Zurek E and Hutchison G R, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminform.* 4 (2012) 17. <http://dx.doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.

[47] Barbante G J, Doeven E H, Francis P S, Stringer B D, Hogan C F, Kheradmand P R, Wilson D J D and Barnard P J, Iridium(III) N-heterocyclic carbene complexes: an experimental and theoretical study of structural, spectroscopic, electrochemical and electrogenerated chemiluminescence properties, *Dalton Trans.* 44 (2015) 8564-8576. <http://dx.doi.org/10.1039/c4dt03378g>.

[48] Wang H-Y, Jing L-X, Wang H-Q, Ye J-T and Qiu Y-Q, Improving the NLO response of bis-cyclometalated iridium(III) complexes by modifying ligands: A DFT study, *J. Organomet. Chem.* 869 (2018) 18-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.05.017>.

[49] Altürk S, Avcı D, Tamer Ö and Atalay Y, Comparison of different hybrid DFT methods on structural, spectroscopic, electronic and NLO parameters for a potential NLO material, *Comput. Theor. Chem.* 1100 (2017) 34-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.007>.

[50] Lin L, Wang Z, Fan J and Wang C, Theoretical insights on the electroluminescent mechanism of thermally activated delayed fluorescence emitters, *Organic Electronics*. 41 (2017) 17-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.035>.

[51] Zhang G and Musgrave C B, Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 1554-1561. <http://dx.doi.org/10.1021/jp061633o>

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et optiques non linéaires ainsi que le spectre d'absorption UV-visible du complexe hétérogène bis-cyclométallé d'Iridium(III) (tfmppy)₂Ir(pic) récemment synthétisé avec tfmppy = 5-trifluorométhyl-2-phénylpyridine et pic = picolinate. Les calculs ont été effectués par les méthodes de la théorie fonctionnelle de la densité des moyens (DFT) et de la théorie fonctionnelle de la densité en fonction du temps (TD-DFT) en utilisant quatre fonctions B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP et M06-2X. Les paramètres géométriques calculés sont en accord avec les données expérimentales. CAM-B3LYP et M06-2X abaissent le niveau d'énergie HOMO et donnent des écarts d'énergie importants par rapport à B3LYP et PBE0. Les quatre fonctions montrent que LUMO est délocalisé sur l'orbite π_{ppy}^* et que HOMO est fourni par les orbitales π_{ppy} et dIr. Le complexe étudié obtient une réponse de premier ordre remarquablement importante de l'OLN. B3LYP fournirait de bonnes estimations de l'écart énergétique, et montre les valeurs les plus fortes des premières hyperpolarizabilités β_{HRS} ; les fonctions M06-2X et CAM-B3LYP surestiment les écarts et les valeurs plus faibles β_{HRS} . Les spectres PBE0 et B3LYP correspondent mieux au spectre expérimental dans le domaine visible ; tandis que CAM-B3LYP et M06-2X sont plus précis dans le domaine de l'UV-C. L'analyse des orbitales de transition naturelle montre que la bande faible observée à 468 nm correspond aux transitions de transfert de charge MLCT/LLCT et que la bande intense observée à 270 nm est principalement attribuée à la transition de transfert de charge $\pi_{\text{ppy}} - \pi_{\text{ppy}}^*$.