

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar-Saida

Faculté des sciences

Département de physique



MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master

Spécialité : Physique des rayonnements

Présenté par

TOUTAOUI Hicham

Sur le thème

Etude théorique des propriétés optiques géométrique de transition électronique verticale de
quelque complexe

Soutenu le 02/07/2020 devant la commission du jury, composée du :

Président :	Mr. MESKINE Mohammed	MCB à l'université de Saida
Examineurs :	Mr. ELKEURTI Mohammed	MCB à l'université de Saida
	Mr. BOUTALEB Miloud	MCA à l'université de Saida
Encadreur :	Mr. BRAHIM Houari	MCA à l'université de Saida

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Tout d'abord je remercie ALLAH le tout-puissant qui réussit tout au long de ma vie et grâce à ses connaissances j'ai terminé ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Mr BRAHIM Houari, Maître de conférences à l'université TAHAR MOULAY SAIDA, qui a supervisé ce travail qu'il a conçu. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

Je remercie Mr. HADDAD Boumediene Pr à l'université TAHAR MOULAY SAIDA, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de président le jury.

Je remercie messieurs Mr. ELKEURTI Mohammed et Mr. HADHADJI Djebar Maître de conférences à l'université TAHAR MOULAY SAIDA, ont bien voulu participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds respects.

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

Merci

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents, dont je ne saurai comment leur exprimer mes remerciements pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Mes sœurs et frères.

Tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur.

Tous mes amis.

La promotion Master Physique

T. Hicham

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre 1

Spectroscopie électronique et complexe de métaux de transition	5
1.1. Spectroscopie électronique.....	5
1.1.1 Transition électronique.....	5
1.1.2 Approximation adiabatique et état électronique	6
1.1.3 Principe Franck-Condon	7
1.1.4 Types de transitions.....	8
1.1.5 Caractérisation des états électroniques.....	12
1.1.6 les types de Spectre UV-Visible	13
1.2 complexe de métaux de transition	14
1.2.1 Les métaux de transition.	14
1.2.2 Définition d'un complexe.....	14
1.2.3 type de complexes	14
1.2.4 Les différents types de ligands.....	15
1.2.5 Champ des ligands.....	16
1.2.6 Classification des ligands (L,X)	16
1.2.7 Donneur-accepteur	17

Chapitre 2

Métrologie	22
2.1 L'équation de Schrodinger	22
2.2 Application aux systèmes chimiques	22
2.3 Utilisation de la densité électronique.....	24
2.4 Approximation de Born–Oppenheimer :	25
2.5 Correspondance entre état fondamental et densité électronique	25
2.5.1 Unicité du potentiel externe.....	26
2.6 Principe variationnelle appliqué à la densité électronique	26
2.7 La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	27
2.7.1 Aperçu historique	27
2.8 L'opérateur hamiltonien électronique.....	27
2.9 Les méthodes ab initio.....	28
2.10 Les méthodes Hartree-Fock :.....	28
2.11 L'approche Kohn-Sham.....	29
2.11.1 Système des électrons non-interagissants.....	30
2.11.2 Relation entre système réel et système des électrons non-interagissants	30
2.11.3 Mise en œuvre de l'approche Kohn-Sham.....	31
2.12 La méthode du champ auto-cohérent (SCF)	33
2.13 Les fonctionnelles d'échange et corrélation.....	33
2.13.1 Le modèle du gaz uniforme	33
2.14 Le modèle du gaz uniforme tenant compte de la polarisation de spin	34
2.15 Inhomogénéité du nuage électronique.....	35
2.16 Connexion adiabatique et fonctionnelles hybrides.....	35

2.18 Légitimation de la TD-DFT 37

2.19 Théorème de Runge et Gross 37

Chapitre 3

Résultats et discussions..... 42

3.1 Détails de calcul..... 42

3.2 Résultats et discussions 42

 3.2.1 Structures géométriques de l'état fondamental 42

 3.2.2 Les Orbitales moléculaires Frontières Kohn-Sham 44

3.2 Spectres d'absorption électronique..... 46

4. Conclusion 50

Liste des figures

(1.1) : plage étudiée en spectroscopie	5
(1.2) : Les différents types de transitions électroniques	6
(1.4) : Spectre de bande	13
(1.3) : Spectre de pic	13
(1.5) : La forme géométrique.....	15
(1.6) : Mécanisme de transfert donneur-accepteur	18
(3.2) : écarts énergétiques calculés (eV), niveaux d'énergie HOMO et LUMO et leurs isosurfaces des complexes étudiés.	46
(3.3) : Spectres d'absorption simulés et expérimentaux de Pd-1 (a), Pd-2 (b) et Pt-1 (c). Spectres calculés superposés en (d). Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [16]. Les calculs ont été effectués en présence du solvant tolu.....	48
(3.4) : Visualisations des orbitales impliquées dans les absorptions sélectionnées.	49

Liste des tableaux

(1.1) : 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
(1.2) : présente les différentes types de complexe	15
(3.1) : Longueurs de liaison (en Å) et angles de liaison (en °) optimisés et expérimentaux sélectionnés des complexes étudiés avec des WBI calculés avec B3LYP.	43
(3.2) : Energies et caractères (>20%) des orbitales moléculaires de Kohn-Sham frontière des complexes étudiés.....	45
(3.3) : Longueurs d'onde (λ_{cal}), forces des oscillateurs et caractère des états d'excitation des singlets sélectionnés ($f > 0,2$). Longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}) de [16].....	47

Glossaire

Sigles et acronymes

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

MO	Molecular Orbital ou Orbitale Moléculaire
PCM	Polarizable Continuum Model ou modèle du continuum polarisable
SCF	Self Consistent Field ou champ auto-cohérent
SV	Split-Valence
TD-DFT	Time Dependant DFT DFT Dépendante du temps
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

Introduction générale

Ces dernières années, les complexes métalliques de deuxièmes et troisièmes rangées ont attiré l'attention des chimistes et des physiciens, en particulier les complexes de métaux de transition ayant des propriétés luminescentes élevées en raison de leurs applications dans différents domaines tels que le photovoltaïque, la photocatalyse, la biologie et principalement comme diodes électroluminescentes organiques (OLED) [1], [2]. Les complexes cyclométalliques ont été largement étudiés afin d'obtenir une haute efficacité de luminescence [3], [4]. Plusieurs combinaisons métal-ligand ont été testées pour améliorer l'efficacité d'émission de lumière des OLED dans différentes couleurs d'émission (vert, bleu, rouge...) [5], [6]. La combinaison la plus étudiée est composée d'un des métaux : iridium, ruthénium ou platine et d'une variété de ligands cyclométallisés (C^N) tels que la phénylpyridine, les picolines ou les ligands à base de schiff [7], [8]. Plusieurs travaux théoriques ont été réalisés pour étudier les propriétés spectroscopiques de systèmes complexes afin d'obtenir des informations précises et cruciales inaccessibles expérimentalement, à savoir la relation entre la structure géométrique et les propriétés spectroscopiques [9], [10]. De plus, différentes méthodes et approches ont été utilisées pour simuler correctement les spectres d'absorption et d'émission, en particulier les processus électroniques du phénomène de phosphorescence, en tenant compte des contributions de la structure vibratoire à la transition électronique [11], [12]. SM. Borisov et al ont étudié la phosphorescence des complexes de platine(II) et de palladium(II) avec des ligands de base de Schiff [13]. Ils ont synthétisé et caractérisé trois complexes : 2,3-bis[(4-diéthylamino-2-hydroxybenzylidène)-amino]but-2-ène-nitrile (**Pd-1**), 2,3-bis[(4-diéthylamino-2-hydroxybenzylidène)-amino]but-2-ène-nitrile (**Pt-1**), et 2,3-bis(3,3,9,9-tétraméthyl-2-hydroxyjulolidine)but-2-ène-nitrile (**Pd-2**) (Figure 1). Les effets du changement de métal et de ligand sur les spectres d'absorption et d'émission ont été étudiés. Ils ont conclu que les complexes **Pd-1**, **Pt-1** et **Pd-2** absorbent dans la partie rouge du spectre et émettent dans le proche infrarouge (NIR). Dans cette contribution, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de ces complexes par la théorie fonctionnelle de la densité moyenne (DFT) et ses méthodes d'extension dépendantes du temps (TD-DFT).

Notre étude est un support supplémentaire aux données expérimentales et fournit des informations détaillées sur les structures géométriques et électroniques de l'état fondamental (S_0) des trois complexes. Les transitions électroniques impliquées dans les bandes observées des spectres d'absorption ont été déterminées.

Bibliographie

- [1] Atkins A J, Talotta F, Freitag L, Boggio-Pasqua M et González L, Assessing Excited State Energy Gaps with Time-Dependent Density Functional Theory on Ru(II) Complexes, *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017) 4123-4145. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00379>
- [2] Minaev B, Baryshnikov G et Agren H, Principles of phosphorescent organic light emitting devices, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 1719-1758. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp53806k>
- [3] de Oliveira T C, de Lima J F, Colaço M V, Jesus L T, Freire R O et Marques L F, Synthèse, caractérisation et études spectroscopiques de complexes de lanthanides binucléaires contenant l'anti-inflammatoire Ibuprofène et des ligands bipyridine CH₃-disubstitués : Influence de la position du groupe méthyle dans la photoluminescence, *J. Lumin.* 194 (2018) 747-759. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>
- [4] Soupart A, Dixon I M, Alary F et Heully J-L, DFT rationalization of the room-temperature luminescence properties of Ru(bpy)₃²⁺ and Ru(tpy)₂²⁺ : 3MLCT-3MC minimum energy path from NEB calculations and emission spectra from VRES calculations, *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018) <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-018-2216-1>
- [5] Graf M, Gothe Y, Metzler-Nolte N et Sünkel K, complexes d'iridium(III) et de rhodium(III) cyclométalliques contenant des ligands de naphtyridine : Synthèse, caractérisation et études biologiques, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 643 (2017) 306-310. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201600378>
- [6] Wang Y, Bai F-Q, Ma X et Zhang H-X, A complete evaluation from theoretical aspect on the phosphorescent efficiency improvement through ancillary ligands modifications of a blue Ir(III) complex, *Organic Electronics* 59 (2018) 293-300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.016>

[7] Brahim H, Haddad B, Brahim S et Guendouzi A, DFT/TDDFT computational study of the structural, electronic and optical properties of rhodium (III) and iridium (III) complexes based on tris-picolinate bidentate ligands, *J Mol Model* 23 (2017) <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-017-3517-3>

[8] Hadji D et Brahim H, Structural, optical and nonlinear optical properties and TD-DFT analysis of heteroleptic bis-cyclometalated iridium(III) complex containing 2-phenylpyridine and picolinate ligands, *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018) <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-018-2396-8>

Yun S-J, Jeon J, Jin S-H, Kang S K et Kim Y-I, Synthèse, structure et OLEDs Application de complexes d'iridium(III) cyclométallé utilisant de la 2-phénylpyridine substituée, *Bull. Korean Chem. Soc.* 38 (2017) 788-794. <http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.11173>

[9] Baryshnikov G V, Minaev B F et Minaeva V A, Quantum-chemical study of effect of conjugation on structure and spectral properties of C105 sensitizing dye, *Opt. Spectrosc.* 110 (2011) 393-400. <http://dx.doi.org/10.1134/s0030400x10061025>

[10] Minaev B F, Minaeva V A, Baryshnikov G V, Girtu M A et Agren H, Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on ruthenium(II) and iridium(III) complexes, *Russ. J. Appl. Chimie.* 82 (2009) 1211-1221. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427209070106>

[11] Baryshnikov G V, Sunchugashev D A, Valiev R R, Minaev B F et Ågren H, Vibronic absorption spectras of the angular fused bisindolo- and biscarbazoloanthracene blue fluorophores for OLED applications, *Chem. Phys.* 513 (2018) 105-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.07.023>

[12] Vazart F, Latouche C, Bloino J et Barone V, Vibronic Coupling Investigation to Compute Phosphorescence Spectra of Pt(II) Complexes, *Inorg Chem* 54 (2015) 5588-5595. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00734>

[13] Borisov S M, Saf R, Fischer R et Klimant I, Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 1206-1216. <http://dx.doi.org/10.1021/ic301440k>

Chapitre 1

Spectroscopie électronique et complexe de métaux de transition

1.1. Spectroscopie électronique

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (10 à 400 nm) et du visible (400 à 750 nm). Figure (1.1)

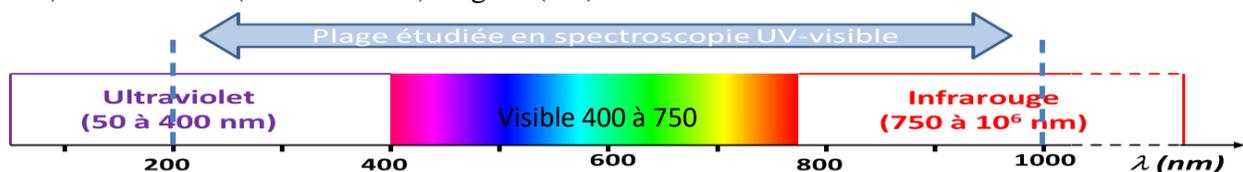


Figure (1.1).plage étudiée en spectroscopie

1.1.1 Transition électronique

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO et une orbitale moléculaire excitée LUMO. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible correspond à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C^oC, C^oN...).

- **Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$** La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.
- **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$** La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

- **Transition $n \rightarrow \sigma^*$** Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl...) à un

niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

- **Transition $n \rightarrow \pi^*$** Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite. Toutes ces transitions sont représentées sur la Figure (1.2)

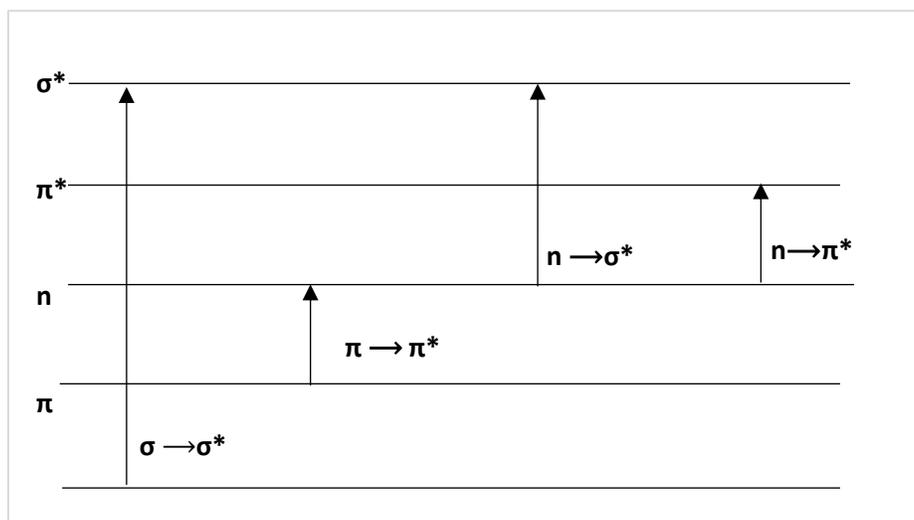


Figure (1.2). Les différents types de transitions électroniques

1.1.2 Approximation adiabatique et état électronique

L'idée d'une transition électronique fait appel à l'existence d'états électroniques entre lesquels un système donné peut passer. Or, le concept même d'état électronique n'est pas donné a priori par la théorie, mais repose sur l'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique), [1]approximation qui tire sa validité de l'énorme différence de masse entre les électrons et les noyaux atomiques, ce qui permet, dans la pratique, de séparer les contributions nucléaires et électroniques pour l'énergie totale d'un système. Dans la forme la plus simple de l'approximation adiabatique, la fonction d'onde totale du système (constituée de i électrons et de N noyaux) est factorisée en contributions nucléaire et électronique :

$$\psi(r_i, R_N) \approx \psi_{el}^{R_N}(r_i) \chi_{nucl}(R_N) \quad (1.1)$$

La fonction d'onde $\psi_{el}^{RN}(r_i)$ est une solution de l'hamiltonien électronique du système, obtenu de l'hamiltonien total en n'ignorant l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}^{RN}(r_i) = \left(-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + V_{en} + V_{NN} + V_{ee}\right)\psi_{el}^{RN}(r_i) = E_{el}(R_N)\psi_{el}^{RN}(r_i) \quad (1.2)$$

La valeur propre associée à la fonction d'onde $\psi_{el}^{RN}(r_i)$ est l'énergie électronique E_{el} , une fonction des coordonnées nucléaires qui forme le potentiel effectif dans lequel évoluent les noyaux. Aussi, il est convenu de désigner sous le terme « surfaces de potentiel adiabatiques » les fonctions $E_{el}(R_N)$. Les fonctions d'onde $\psi_{el}^{RN}(r_i)$ sont à la base du concept d'état électronique

1.1.3 Principe Franck-Condon

Le principe Franck-Condon, [2] [3] s'appuyant sur les mêmes prémisses que l'approximation de Born-Oppenheimer, décrit physiquement le processus d'une transition électronique une formulation semi-classique de ce principe dicte qu'une transition électronique se produisant beaucoup plus rapidement que le mouvement des noyaux, aucun changement de configuration nucléaire n'est entraîné immédiatement après la transition électronique. Aussi, une approche commode de considérer une transition entre deux états électroniques consiste à évaluer le recouvrement entre les fonctions initiale et finale de façon verticale. Quantitativement, l'intensité de la transition entre deux états m et n par l'interaction avec un dipôle électromagnétique est proportionnelle aux carrés de l'intégrale du moment de transition dipolaire, donnée par l'équation suivante :

$$M_{m \rightarrow n} = \int \psi^{n*} \hat{\mu} \psi^m d\tau \equiv \langle \psi^n | \hat{\mu} | \psi^m \rangle \quad (1.3)$$

Où $\hat{\mu}$ représente l'opérateur du moment de transition :

$$\hat{\mu} = e\hat{r} \cdot \vec{E} + \beta(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \dots \quad (1.4)$$

Le premier terme de l'équation (1.4) correspond à l'opérateur du dipôle électrique et le second à celui du dipôle magnétique ; les termes qui suivent incluent les multipôles d'ordres supérieurs et sont généralement beaucoup moins importants.

Lorsque permise par la symétrie, l'interaction du dipôle électriques des systèmes moléculaires avec le champ électrique de la lumière domine généralement les processus de transition par quatre ordres de grandeur sur le mécanisme d'interaction du dipôle magnétique avec le champ magnétique. Dans la limite où la longueur d'onde de la lumière incidente est beaucoup plus grande que le système moléculaire qui subit la transition (ce qui est pratiquement toujours le cas même pour la lumière très énergétique de l'UV lointain, 200 nm), on considère le champ électromagnétique comme une

constante par rapport aux coordonnées électroniques dans l'intégrale (1.3). Aussi, rôle primordial des vecteurs \vec{E} et \vec{B} consiste projeter certaines composantes spécifiques des opérateurs des dipôles électrique et magnétique dans l'intégrale (1.4), ce qui donne lieu aux phénomènes de polarisation pour lesquels certaines transitions ne sont permises que pour une orientation précise du champ électromagnétique

1.1.4 Types de transitions

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)

1.1.4.1 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

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.5)$$

Pour des intensités I_0 incidentes 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 :

$$A = -\log_{10} T \quad (1.6)$$

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 :

$$A = \epsilon [C] L \quad (1.7)$$

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 (1.1). 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 :

$$\bar{\epsilon} = \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1.8)$$

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

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1.9)$$

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

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} \frac{g_n}{g_m} |M_{m \rightarrow n}|^2 \quad (1.10)$$

$$f = \frac{8\hbar\pi c \epsilon_0 m_e \bar{\nu}_{mn}}{e^2} \frac{g_n}{g_m} B_{m \rightarrow n} \quad (1.11)$$

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

Tableau (1.1) : 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.

Type de transition	$\epsilon (M^1 cm^1)$	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	$10^{-3} - 1$

1.1.4.2 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). [4] 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'échange 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 [5] 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-radiatives :

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{non-rad} \quad (1.12)$$

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

$$\tau_{tot} = \frac{1}{k_{tot}} \quad ; \quad \tau_{rad} = \frac{1}{k_{rad}} \quad (1.13)$$

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 :

$$\begin{aligned} A_{n \rightarrow m} &= k_{rad} \\ &= 8\pi h \bar{\nu}^3 \frac{g_n}{g_m} B_{m \rightarrow n} \end{aligned} \quad (1.14)$$

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

1.1.4.3 transferts de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge.

Les transferts de charge se font généralement du métal vers le ligand ou du ligand vers un autre ligand. Il peut également se former d'autres états excités, centrés sur le ligand ou encore centrés sur le métal. 34 Il convient donc, de présenter les notations utilisées pour les différents types de transitions [6]:

- MLCT : désigne le transfert de charge du métal vers un ou plusieurs ligands.
- MLCT : désigne le transfert de charge du métal vers un ou plusieurs ligands.
- LLCT : le transfert de charge d'un ligand vers un autre ligand.
- MC : où les états excités centrés sur le métal.

1.1.4.4 Raman de résonance

La spectroscopie Raman de résonance ne cause pas la transition entre deux états électroniques, comme c'est le cas pour les techniques d'absorption et de luminescence présentées plus haut, en raison de la vitesse quasi instantanée avec laquelle le photon est diffusé lors du processus d'interaction. Par contre, le phénomène implique directement les états électroniques excités et permet de caractériser les surfaces de potentiels de ces états de façon remarquablement détaillée. Une revue des applications de la spectroscopie Raman dans différents domaines scientifiques a récemment été publiée. [7]

En spectroscopie Raman traditionnelle, la lumière avec laquelle on irradie l'échantillon est d'énergie insuffisante pour promouvoir le système d'un état électronique vers un autre. La lumière diffusée contient alors, dans une très faible proportion, l'information sur la plupart des niveaux vibrationnels de l'état fondamentale (en autant que la symétrie le permette). En Raman de résonance par contre, l'irradiation se fait directement dans un des états électroniques excités du système à l'étude. Dans ce cas, on constate que le spectre Raman de résonance n'est pas identique

au spectre mesuré hors-résonance : certaines bandes prennent énormément d'intensité par rapport à d'autres. Ces bandes appartiennent aux modes vibrationnels le long desquels l'état électronique résonant est décalé par rapport à l'état fondamental. L'intensité des bandes en résonance dépend du mode considéré ainsi que de l'énergie d'irradiation. Le phénomène de diffusion de la lumière, en toute généralité, tire principalement son origine de l'induction d'un moment dipolaire électrique d'une molécule suite à l'interaction avec un champ électrique \vec{E} . Classiquement, le moment dipolaire induit dépend directement de la polarisabilité de la molécule :

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (1.15)$$

1.1.5 Caractérisation des états électroniques

Nous exposerons dans cette section les modèles qui permettent d'interpréter les spectres expérimentaux afin d'obtenir des informations sur la nature fondamentale des systèmes moléculaires étudiés.

1.1.5.1 Orbitales moléculaires

L'un des modèles les plus importants pour la chimie contemporaine est celui des orbitales moléculaires. Le succès de ce modèle est largement dû au fait qu'il s'appuie solidement sur les propriétés de symétrie des systèmes modélisés. De nombreuses conclusions peuvent donc être obtenues sans calculs approfondis ; de plus, un grand nombre de ces conclusions demeurent valides peu importe le niveau d'approximation.

Le concept d'orbitale moléculaire fait référence à la séparation d'une fonction multiélectronique en produit de fonctions mono-électroniques, généralement sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\psi_{elec} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_i(1) & \cdots & \phi_i(i) & \cdots & \phi_i(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_n(1) & \cdots & \phi_n(i) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

L'approche classique pour obtenir ces fonctions est la méthode variationnelle Hartree-Fock [8]

1.1.5.2 Modèle du recouvrement angulaire (AOM)

Le modèle du recouvrement angulaire (AOM) est une version alternative de l'approche du champ des ligands qui est particulièrement efficace pour traiter les basses symétries. Le modèle a été

développé par Schäffer dans les années 1960 pour tenter de rendre le modèle du champ des ligands plus significatif pour les chimistes. [9], [10], [11], [12] En effet, le principal défaut de l'approche du champ des ligands est la difficulté d'attribuer un sens physique aux différents paramètres, surtout pour les symétries plus basses que Oh, où le nombre de paramètres nécessaires augmente très rapidement.

1.1.6 les types de Spectre UV-Visible

On distingue deux types de spectre pic et bande

On appelle spectre de raies, un spectre qui contient des raies sombres sur le fond coloré d'un spectre continu figure (1.3)

On appelle spectre de bandes, un spectre qui contient des bandes sombres sur le fond coloré d'un spectre continu figure (1.4)

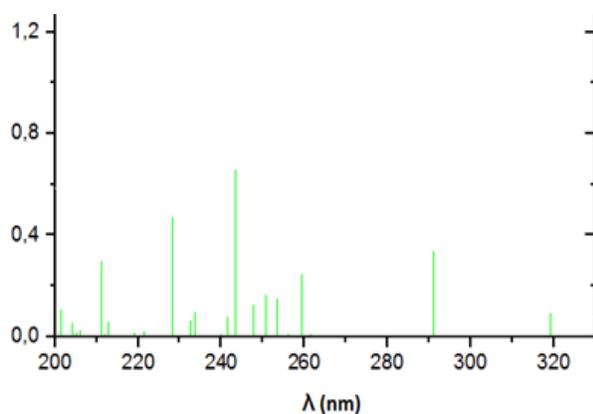


Figure (1.3). Spectre de pic

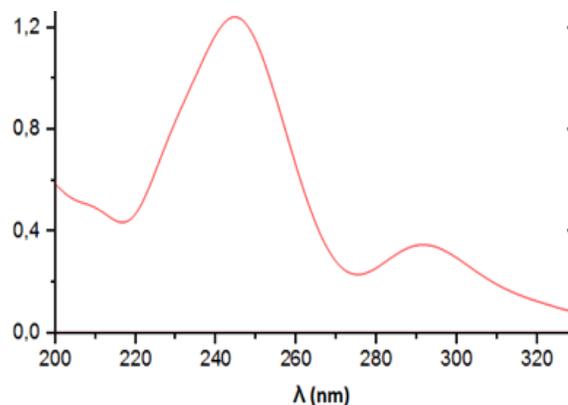


Figure (1.4). Spectre de bande

1.1.6.1 Fonction gaussienne

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

$$f(\lambda, \lambda_0, \delta) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta} \right)^2 \right] \quad (1.17)$$

1.2 complexe de métaux de transition

1.2.1 Les métaux de transition.

Un élément (métal) de transition est un élément (respectivement métal) qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales d incomplètes.

1.2.2 Définition d'un complexe

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules sont soit neutres, soit chargés négativement

1.2.3 type de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes monométalliques (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétallique (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), polymétallique (polynucléaire)

1.2.3.1 Théorie de la liaison de valence (Pauling)

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction contre les ligands (ils apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (il possède des orbitales vides) qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd , $(n-1)s$ et $(n-1)p$ et $(n-1)d$ de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes. Les métaux de transition désignent généralement les éléments de la classification périodique dont la sous-couche d est partiellement remplie. Leur structure électronique s'écrit : $(n-1)d^x ns^2$ avec $n \geq 4$ et $0 < x < 10$. Cette caractéristique leur confère plusieurs propriétés, dont l'existence de plusieurs degrés d'oxydation stables et la complexation de leurs ions avec des ligands comportant des doublets électroniques libres. Les ligands s'unissent aux ions métalliques par un type de liaison particulière, dite liaison de coordination qui correspond à l'apport d'une ou plusieurs paires d'électrons de la couche de valence du ligand, aux orbitales vides du métal. Trois géométries de complexes sont courantes,

octaédrique, tétraédrique et plan carré, Figure (1.5). Les complexes de métaux de transition sont généralement colorés en raison de transitions énergétiques dans le domaine du visible. Ce phénomène s'explique par la théorie électrostatique du champ cristallin ou plus encore par la théorie des orbitales moléculaires. Le type d'orbitale hybride formée est fonction de la géométrie du complexe : Tableau (1.2)

Tableau (1.2) : présente les différentes types de complexe

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride
2	Linéaire	sp ou sd
4	Tétraédrique	Sp ³ ou d ³ s
4	Carré plan	dsp ²
6	Octaédrique	d ² sp ³ ou sp ³ d ²

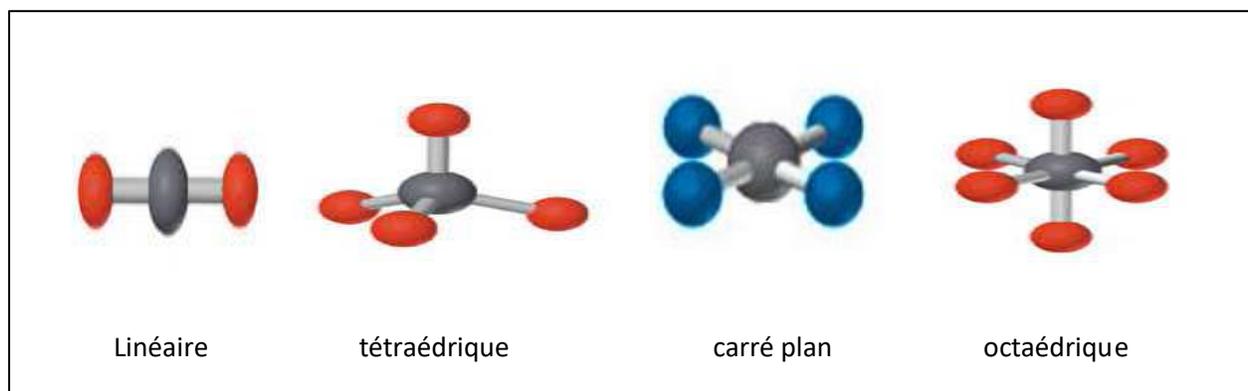


Figure (1.5). La forme géométrique

1.2.4 Les différents types de ligands

Les ligands sont classés selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal), Ligands Monodenté, ligands bidentés, ligands polydentés, ligands macrocycliques

1.2.5 Champ des ligands

La théorie du champ des ligands est l'une des approches ayant connues le plus de succès en chimie inorganique, à un point tel que la plupart des conceptions modernes des complexes inorganiques sont largement fondées sur celle-ci. [13], [14]. Le succès de la théorie du champ des ligands repose sur la très faible participation des orbitales d dans les liaisons des complexes des métaux de transition : les liaisons des complexes métalliques sont principalement formées à partir du recouvrement des orbitales s et p du métal avec des fonctions appropriées des ligands. [15], [16] Cet effet est attribuable à la grande différence d'énergie des orbitales d par rapport aux orbitales des ligands, mais surtout à leur distribution radiale très contractée, effet qui augmente d'autant plus que la charge effective du métal augmente. La théorie du champ des ligands considère donc les électrons d séparément des autres électrons du complexe métallique et rend compte de la perturbation que les ligands imposent aux orbitales des électrons d. Historiquement, Hans Bethe fut le premier à proposer une approche semblable.[19] La théorie du champ cristallin, qui lui est principalement due, suppose que l'effet de l'arrangement des ligands autour du métal est de créer un champ électrostatique dont la symétrie dépend de cet arrangement. De cette façon, Bethe put rendre compte de la scission des niveaux électroniques de l'ion métallique de façon extrêmement convaincante. Pour l'essentiel, l'approche du champ cristallin peut donc être décrite comme une version « sophistiquée » de la théorie atomique,[20] puisque seul l'ion métallique y est considéré. Cette approche n'est strictement valide que pour les cristaux ioniques et ne permet pas de rendre compte de la présence de liaisons covalentes entre le métal et les ligands. Les succès quantitatifs de l'approche du champ cristallin demeurèrent donc assez limités. Van Vleck s'aperçut rapidement que la force de la théorie de Bethe reposait essentiellement sur la considération de la symétrie autour de l'ion métallique, et il ne fallut que très peu de temps avant que les bases fondamentales de la théorie du champ des ligands ne furent posées, en conjuguant l'approche des orbitales moléculaires avec celle du champ cristallin.[21]

1.2.6 Classification des ligands (L,X)

La distinction principale est reliée au nombre d'électrons apportés par le ligand dans la sphère de coordination du métal : s'il apporte une paire d'électrons, ce sera un ligand de type L, s'il apporte un seul électron, un ligand de type X. Toutefois, certains ligands peuvent apporter plus de deux électrons au métal.

1.2.6.1 Ligands L

Le cas le plus simple est celui des molécules qui se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'une paire libre portée par l'un de leurs atomes. Ces molécules sont des ligands L, la liaison métal-ligand étant assurée par les deux électrons apportés par le ligand

1.2.6.2 Ligands X

Ces ligands n'apportent qu'un seul électron dans la sphère de coordination du métal. À l'état neutre, les ligands X sont des radicaux et la liaison métal-ligand est assurée par l'électron célibataire du ligand et par un électron du métal

1.2.7 Donneur-accepteur

La liaison hydrogène est une interaction électrostatique entre un atome d'hydrogène de charge partiellement positive et un atome électronégatif, tel que l'atome d'oxygène ou d'azote. Ainsi, la liaison hydrogène notée D-H...A, peut être définie comme une interaction entre un acide de Lewis (donneur note D) et une base de Lewis (accepteur note A). Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons polarisables. La liaison hydrogène est définie par : la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H, la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A. La liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée, et sa force dépend de la distance entre les sites donneur et accepteur. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies. Desriaux et Steiner [22], ont classé les liaisons hydrogène en trois catégories :

- a) - les liaisons fortes
- b) - les liaisons modérées.
- c)- les liaisons faibles.

Les liaisons hydrogène fortes [23] : sont les plus rares, elles sont formées quand le proton est partagé entre deux fortes bases dans l'ion [F-H-F]⁻, ou entre ions et molécules dans le cas d'une déficience dans la densité électronique pour le groupement donneur ou d'un excès de densité électronique pour le groupement accepteur : O-H... \bar{O} , +O-H...O, +N-H...N ou bien N-H...N⁻. On les considère des fois comme étant des liaisons ioniques.

Les liaisons hydrogène modérées [24] : sont formées entre des groupements donneurs neutres A-H et des atomes contenant une paire libre d'électrons. La liaison la plus étudiée est de type O-H...O, pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles. Les liaisons hydrogène faibles [24] : sont formées quand l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente avec un atome légèrement plus électropositif comme dans C-H ou Si-H, ou quand l'accepteur n'a pas de doublets d'électrons libres, mais des électrons π comme dans un cycle aromatique. Figure (1.6)

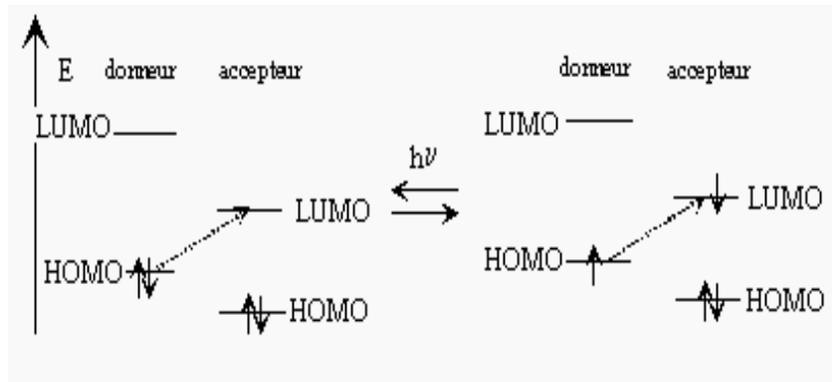


Figure (1.6). Mécanisme de transfert donneur-accepteur

HOMO : haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur ; la valeur de λ pour une telle transition est en général très grande

Bibliographie

- [1] M. Born et R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie des Molekeln. *Ann. Phys.* (Leipzig), 84:457–484, 1927.
- [2] E. U. Condon. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 32:858–872, 1928.
- [3] J. Franck. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Farad. Soc.*, 21:536–542, 1925.
- [4] T. C. Brunold et H. U. Gudel. Luminescence spectroscopy. Dans E. I. Solomon et A. B. P. Lever, éditeurs, *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, volume 1, pages 259–306. John Wiley & Sons, New-York, 1999.
- [5] M. Kasha. Characterization of electronic transition in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.*, 9:14–19, 1950.
- [6] F. Guédira. *Radiochimie analytique et méthodes séparatives /élément 3 : Spectroscopie électronique des complexes des métaux de transition.*
- [7] M. Schmitt et J. Popp. Raman spectroscopy at the beginning of the twentyfirst century. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:20–28, 2006.
- [8] A. Szabo et N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry*. McGraw-Hill, New-York, 1989.
- [9] C. E. Schäffer. A ligand field approach to orthoaxial complexes. Perturbation treatment using zero-order functions with octahedral basis. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 4:166–173, 1966.
- [10] C. E. Schäffer. A perturbation representation of weak covalent bonding - The symmetry basis for the angular overlap model of the ligand field. *Struct. Bond.*, 5:68–95, 1968.

- [11] C. E. Schäffer. Two symmetry parameterizations of the angular-overlap model of the ligand-field. *Struct. Bond.*, 14:69–110, 1973.
- [12] C. E. Schäffer et C. K. Jørgensen. The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches. *Mol. Phys.*, 9:401–412, 1965.
- [13] C. J. Ballhausen. *Introduction to ligand-field theory*. McGraw-Hill, New-York, 1962.
- [14] C. E. Schäffer et C. K. Jørgensen. The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches. *Mol. Phys.*, 9:401–412, 1965.
- [15] C. J. Ballhausen. *Introduction to ligand-field theory*. McGraw-Hill, New-York, 1962.
- [16] B. N. Figgis et M. A. Hitchman. *The angular overlap model. Dans Ligand field theory and its applications*. Wiley-VCH, New-York, 2000.
- [17] A. J. Bridgeman et M. Gerloch. The interpretation of ligand field parameters. *Prog. Inorg. Chem.*, 45:179–281, 1997.
- [18] M. Gerloch. The roles of d electrons in transition metal chemistry : A new emphasis. *Coord. Chem. Rev.*, 99:117–136, 1990.
- [19] H. Bethe. *Termaufspaltung in Kristallen*. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 3:133–208, 1929.
- [20] E. U. Condon et G. H. Shortley. *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press, Cambridge, 1935.
- [21] J. H. van Vleck. Valence strenght and the magnetism of complex salts. *J. Chem. Phys.*, 3:807–813, 1935.
- [22]. Desiraju G. R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond, IUCr Monographs on Crystallography 9*, Oxford University Press, 1999.
- [23]. Desiraju G. R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond, IUCr Monographs on Crystallography 9*, Oxford University Press, 1999.

[24]. Moussa Slimane N. (2008). Thèse de mémoire de magistère, Département de chimie.
Faculté des sciences exactes. Université Mentouri-Constantine

Chapitre 02

Métrologie

2.1 L'équation de Schrödinger

Inspire par les travaux de Louis de Broglie mettant en évidence la dualité onde corpuscule [1], c'est en 1925 qu'Erwin Schrödinger postula l'équation [2] portant encore aujourd'hui son nom. L'idée nouvelle de ses recherches résidait dans la construction d'une équation d'onde non relativiste capable de régir le comportement d'une particule placée dans un champ potentiel $V(r)$. La particule était alors décrite par une fonction d'onde $\psi(r, t)$ dont la propagation dans le temps suivait

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(r, t) + V(r, t) \psi(r, t) \quad (2.1)$$

avec m la masse de la particule et \hbar la constante réduite de Planck.

Cherchant des solutions sous forme d'ondes stationnaires, c'est-à-dire des solutions de la forme $\psi(r, t) = \varphi(r)\phi(t)$, pour un champ potentiel indépendant du temps, l'équation aux dérivées partielles (2.1) se simplifie et devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \varphi(r) + V(r)\varphi(r) = \varepsilon\varphi(r) \quad (2.2)$$

Le système (2.1) prend la forme d'une équation aux valeurs propres (2.2) résoluble pour des conditions aux limites données. On note ε l'énergie de la particule associée au vecteur propre $\varphi(r)$. On appelle hamiltonien (2.3) l'opérateur décrivant le système.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(r) \quad (2.3)$$

2.2 Application aux systèmes chimiques

Dans toute la suite et pour plus de clarté, les équations de la mécanique quantique sont données en utilisant les unités atomiques, et les énergies sont par conséquent exprimées en Hartree. La totalité des systèmes chimiques décrits dans cette étude seront traités dans l'approximation non relativiste.

Appliquée à un système chimique moléculaire isolé construit sur la base de N électrons et de N_n noyaux, le hamiltonien (2.3) prend la forme :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

où \hat{T} est l'opérateur énergie cinétique (2.5) appliqué aux N électrons, et aux N_n noyaux du système. Cet opérateur est dit symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrit les mouvements des électrons et des noyaux tels que :

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{r_i} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left(-\frac{1}{2} \Delta_{r_\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

\hat{V}_{nn} est l'opérateur de répulsion noyau-noyau :

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{N_n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^{N_n} \frac{z_\alpha z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} \quad (2.6)$$

avec z_α et z_β les charges respectives associées aux noyaux β et α , et $|r_\alpha - r_\beta|$ la distance entre ces deux noyaux.

\hat{V}_{ne} est l'opérateur d'attraction électron-noyau (2.7). Cet opérateur est lui aussi symétrique vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrit l'interaction entre un électron et les N_n noyaux :

$$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (2.7)$$

où $v(r_i)$ est le potentiel externe exercé par le noyau α , de charge z_α , et subi par l'électron i . Il s'exprime tel que :

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \quad (2.8)$$

avec $|r_i - r_\alpha|$, la distance entre l'électron i et le noyau α . \hat{V}_{ee} est l'opérateur de répulsion électron-électron (2.9). Il est également symétrique vis-à-vis

de la fonction d'onde, et décrit l'interaction entre deux électrons en mouvement :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{l=1}^{N-1} \sum_{j=l+1}^N \frac{1}{|r_l - r_j|} \quad (2.9)$$

avec $|r_l - r_j|$ la distance entre les électrons l et j .

La masse d'un nucléon étant environ $1,8 \times 10^3$ fois plus importante que celle de l'électron, l'approximation de Born-Oppenheimer [3] suppose que le mouvement des noyaux et celui des électrons sont découplés. Les noyaux sont par conséquent supposés fixes par rapport aux électrons. Il résulte de cette approximation que l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_n appliqué aux noyaux est l'opérateur nul, et que l'opérateur de répulsion noyau-noyau \hat{V}_{nn} est un opérateur constant.

Par la suite, tous les raisonnements de cette étude prennent en compte l'approximation de Born-Oppenheimer. Le système chimique étant posé et traduit sous forme mathématique, les solutions de l'équation aux valeurs (2.10) sont recherchées sous la forme d'une fonction d'onde poly électronique, notée $\psi(X_1, \dots, X_N)$ et de l'énergie E qui lui est associée. Chaque variable $X_i = (r_i, s_i)$ pour $i \in [1, N]$, fait à la fois référence à la coordonnée spatiale r_i de l'électron i , ainsi qu'à sa coordonnée de spin s_i . L'équation aux valeurs propres prend alors la forme :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

L'électron faisant partie de la famille des fermions, il obéit au principe d'exclusion de Pauli. Une contrainte supplémentaire est donc imposée aux solutions : l'antisymétrie de la fonction d'onde. La permutation de deux électrons i et j donne alors :

$$\Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_j, \dots, X_N) = -\Psi(X_1, \dots, X_j, \dots, X_i, \dots, X_N) \quad (2.11)$$

Afin d'appliquer cette antisymétrie à la fonction d'onde poly électronique Ψ , Slater [4] proposa de développer cette dernière comme étant le déterminant de fonctions d'ondes mon électroniques ψ_i orthonormales entre elles :

$$\Psi(X_1, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(X_1) & \dots & \psi_N(X_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(X_N) & \dots & \psi_N(X_N) \end{bmatrix} \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

La fonction d'onde doit également respecter des conditions aux limites finies (1.13)

$$\forall i \in [1, N] \quad \lim_{r_i \rightarrow \pm\infty} \Psi(X_1, \dots, r_i s_i, \dots, X_N) = 0 \quad (2.13)$$

2.3 Utilisation de la densité électronique

La fonction d'onde Ψ à N électrons, solution de l'équation aux valeurs propres (1.10), n'a vraisemblablement pas de sens physique. Par contre, le carré de sa norme prend sens et représente la densité de probabilité $d\mathcal{P}_i$ de trouver l'électron i de spin s_i dans un volume dr_i . Cette probabilité s'écrit :

$$d\mathcal{P}_i = \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N) dr_i \quad (2.14)$$

Cette quantité peut ainsi être généralisée et exploitée pour résoudre l'équation de Schrödinger (1.10). On définit alors les variables x_i et x'_i telles que pour tout $i \in [1, N]$, $x_i = r_i s_i$ et $x'_i = r'_i s'_i$. On définit également la matrice de densité d'ordre N , notée N telle que :

$$\gamma N(x_1 \dots x_N, x'_1 \dots x'_N) = \Psi^*(x_1, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N) \quad (2.15)$$

Comme l'est la fonction d'onde, la matrice de densité est antisymétrique et par définition, définie positive. En découle de l'expression (1.15), la matrice de densité réduite d'ordre p , notée $\gamma_{\mathcal{P}}$

$$\gamma_{\mathcal{P}}(x_1 \dots x_{\mathcal{P}}, x'_1 \dots x'_{\mathcal{P}}) = \binom{N}{\mathcal{P}} \int_{X_{\mathcal{P}+1}} \dots \int_{X_N} \gamma_N(x_1 \dots x_N, x'_1 \dots x'_N) dX_{\mathcal{P}+1} \dots dX_N \quad (2.16)$$

Les opérateurs (1.5 à 1.9) n'agissant pas sur les fonctions de spins, il est souhaitable de définir une nouvelle matrice de densité réduite ne prenant pas en compte ces composantes. Cette nouvelle matrice est notée $\rho_{\mathcal{P}}$, et s'obtient après intégration des \mathcal{P} variables de spins de $\gamma_{\mathcal{P}}$:

$$\rho_{\mathcal{P}}(r_1 \dots r_{\mathcal{P}}, r'_1 \dots r'_{\mathcal{P}}) = \binom{N}{\mathcal{P}} \int_{s_1} \dots \int_{s_{\mathcal{P}}} \gamma_{\mathcal{P}}(x_1 \dots x_{\mathcal{P}}, x'_1 \dots x'_{\mathcal{P}}) ds_1 \dots ds_{\mathcal{P}} \quad (2.17)$$

Opérateurs orbitaux et densité électronique

L'opérateur énergie cinétique (2.5) et l'opérateur attraction électron-noyau (2.7) étant symétriques vis-à-vis de la fonction d'onde, et décrivant uniquement des interactions à un électron, l'équation (2.17) se simplifie pour donner la densité électronique ρ à un électron :

$$\begin{aligned} \rho(r_1) &= \rho_1(r_1 r_1) \\ &= \int_{s_1} \gamma_1(x_1, x_1) ds_1 \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.4 Approximation de Born–Oppenheimer :

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de *Born – Oppenheimer* [5]. Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixe.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (2.19)$$

$$H_e \Psi_e = E_{eff} \Psi_e \quad (2.20)$$

2.5 Correspondance entre état fondamental et densité électronique

En 1964, Hohenberg et Kohn proposèrent deux théorèmes fondamentaux [6] qui légitimisèrent l'emploi de la densité électronique en tant que variable pour résoudre l'équation aux valeurs propres (2.10). Ces deux théorèmes donnèrent en soi naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.5.1 Unicité du potentiel externe

Dans le cas d'un état fondamental non dégénère, le premier théorème de Hohenberg et Kohn [6] énonce la capacité de la densité électronique ρ à déterminer l'unicité du potentiel externe v qui lui est associé. La preuve de ce théorème s'effectue par l'absurde. On suppose pour cela l'existence de deux potentiels externes v et v' , respectivement associés aux hamiltoniens $\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{\mathcal{H}}'$. La résolution de l'équation aux valeurs propres (2.10) pour chaque hamiltonien conduit aux obtentions respectives de deux fonctions d'ondes normalisées Ψ et Ψ' , et des deux valeurs propres E et E' qui leur sont associées. Il en découle l'inégalité suivante :

$$\begin{aligned} E' < \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}' - \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \\ &= E + \int_r^d \rho(r)[v'(r) - v(r)]dr \end{aligned} \quad (2.21)$$

qui lorsque les quantités primées et non primées sont interverties donne :

$$E < E' + \int_r^d \rho(r)[v'(r) - v(r)]dr \quad (2.22)$$

La somme terme à terme des inégalités (2.21) et (2.22) entraîne alors à la contradiction suivante :

$$E' + E = E + E' \quad (2.23)$$

et démontre par conséquent l'unicité du potentiel externe v .

La densité électronique ρ détermine donc entièrement le système, et quantité même son nombre N d'électrons :

$$\int_r^r \rho(r)dr = N \quad (2.24)$$

2.6 Principe variationnelle appliqué à la densité électronique

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [6] démontre l'application du principe variationnelle à la densité électronique.

La fonction d'onde Ψ étant une fonction de la densité ρ , l'énergie cinétique et la répulsion électron-électron peuvent être décrites comme une fonctionnelle universelle F_{HK} de la densité

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Il en découle l'expression E_v de l'énergie variationnelle d'un système à N électrons en fonction de la densité :

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int_r^d \rho(r)v(r)dr \quad (2.26)$$

Soit $\tilde{\Psi}$, une fonction d'onde poly électronique. Le principe variationnelle assure l'existence d'un minimum énergétique lorsque $\tilde{\Psi}$ tend vers Ψ tel que :

$$E = \min_{\tilde{\Psi} \rightarrow \Psi} E_v[\tilde{\Psi}] \quad (2.27)$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} E_v[\tilde{\Psi}] &\geq E_v[\Psi] \\ \langle \tilde{\Psi} | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\Psi} \rangle &\geq \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle \\ F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int_r^d \tilde{\rho}(r)v(r)dr &\geq F_{HK}[\rho] + \int_r^d \rho(r)v(r)dr \\ E_v[\tilde{\rho}] &\geq E_v[\rho] \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.7 La Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

2.7.1 Aperçu historique

Peu de temps après la naissance de la mécanique quantique, L.H. Thomas et E.

Fermi [7] ont introduit l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système poly électronique comme une fonctionnelle de la densité électronique totale. Mais ce n'est qu'en 1964 que la formulation exacte de ce modèle appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut proposée par Hohenberg et Kohn [8]. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité correspond au minimum de l'énergie du système. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité.

Signalons la méthode développée par Slater en 1951 [9], Également basée sur la densité électronique, et qui est devenue en 1974 la méthode $X\alpha$, qui fut un autre modèle précurseur de la DFT moderne. La méthode $X\alpha$ a joué un rôle majeur dans plusieurs applications notamment dans le domaine des complexes de métaux de transition et de composés de l'état solide.

2.8 L'opérateur hamiltonien électronique

L'expression de l'opérateur hamiltonien (2.4), dans le cadre de l'approximation de BO, peut être développée de la façon suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.29)$$

avec, N le nombre total d'électrons, M le nombre total de noyaux, Z_A le numéro atomique du noyau A , $|R_A - r_i|$ la distance entre le noyau A et l'électron i , $|r_i - r_j|$ la distance entre les électrons i et j , $|R_A - R_B|$ la distance entre les noyaux A et B . Le premier terme de cette expression exprime l'énergie cinétique des électrons, le deuxième l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons, le troisième l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et enfin, le dernier terme exprime l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

2.9 Les méthodes ab initio

La chimie quantique consiste en la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. L'équation principale dans la mécanique quantique comme déjà cité est l'équation de Schrödinger. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Dans les méthodes ab-initio [10] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

2.10 Les méthodes Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [11] consiste à résoudre l'équation (2.10) associée à l'hamiltonien électronique \hat{H} (2.4) du système, dans l'espace des fonctions d'onde $\Psi(X^n)$ représentées par un déterminant de Slater analogue à celui donné dans l'équation (2.12). Pour obtenir la fonction d'onde Hartree-Fock exacte Ψ^{HF} , on peut partir à priori de n'importe quel déterminant de Slater d'essai $\tilde{\psi}_I(x_i)$ exprimé sur la base de fonctions orthogonales mono électroniques d'essai $\tilde{\psi}_I(x_i)$ choisies arbitrairement. L'énergie Hartree-Fock associée à $\tilde{\Psi}^{\text{HF}}$, $E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}]$ est donnée par l'expression :

$$E^{\text{HF}}[\tilde{\Psi}^{\text{HF}}] = \langle \tilde{\Psi}^{\text{HF}} | \hat{H} | \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \rangle = \langle \tilde{\Psi}^{\text{HF}} | \sum_i \hat{h}^0(i) | \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{\text{HF}} | \sum_{i < j} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \tilde{\Psi}^{\text{HF}} \rangle \quad (2.30)$$

$$= \sum_i \langle \tilde{\psi}_i(x_1) | \hat{h}(1) | \tilde{\psi}_i(x_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \tilde{\psi}_i(x_1) \tilde{\psi}_j(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\psi}_i(x_1) \tilde{\psi}_j(x_2) \rangle - \langle \tilde{\psi}_i(x_1) \tilde{\psi}_j(x_2) | \frac{1}{r_{12}} | \tilde{\psi}_i(x_1) \tilde{\psi}_j(x_2) \rangle$$

$$= \sum_i H^0(x_1) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{i,j} - K_{i,j}) \quad (2.31)$$

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons de spin opposé. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater Ψ^{HF} comme fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même endroit de l'espace, il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèle. Ceci introduit une erreur sur la fonction d'onde Ψ^{HF} qui se répercute sur l'énergie électronique totale E^{HF} . Cette erreur dans l'énergie appelée énergie de corrélation électronique E_c , [12] est souvent définie par rapport à l'énergie exacte E^{ex} du système selon :

$$E^{\text{ex}} = E^{\text{HF}} + E_c = T + V_{Ne} + J - K + E_c \quad (2.32)$$

La méthode de Hartree-Fock sous-estimant les énergies, l'énergie de corrélation E_c est toujours définie négativement, c'est-à-dire qu'elle contribue comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

L'absence de corrélation dans le modèle HF peut conduire dans certains cas à des résultats totalement incorrects. Un exemple classique concerne le problème du calcul de l'énergie de dissociation, comme par exemple celui de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène. La méthode HF favorise une distribution des électrons sur un noyau plutôt que sur les deux noyaux comme cela devrait être le cas. [13] En d'autres termes, même à une distance H-H très grande, la probabilité de trouver deux électrons sur le même noyau est beaucoup trop grande comparée à la probabilité de trouver un électron sur chacun des noyaux. C'est l'erreur dite de quasi-dégénérescence, conséquence directe de l'impossibilité des fonctions Ψ^{HF} à empêcher deux électrons de spin opposé d'être au même endroit de l'espace.

2.11 L'approche Kohn-Sham

L'approche rigoureuse et exacte développée par Hohenberg et Kohn [6] pour résoudre l'équation de Schrödinger (2.12) par l'intermédiaire de la densité électronique pose à ce point-là un problème d'implémentation. Et pour cause, l'expression de l'énergie cinétique pour un système de N électrons interagissant entre eux reste impraticable du point de vue calculatoire. Dans l'optique de rendre la DFT praticable, Kohn et Sham imaginèrent en 1965 [14], une approche indirecte consistant à introduire la fonction d'onde dans la résolution du système.

2.11.1 Système des électrons non-interagissants

Cette approche met en évidence un système dit « effectif » mettant en jeu des électrons non-interagissants entre eux. La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (2.20) devient alors :

$$F_{HK}[\rho] = T_{eff}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

Où T_{eff} représente l'énergie cinétique du système effectif, et E_{xc} l'énergie d'échange et corrélation. Cette dernière se comporte comme un « reste » rassemblant une part d'énergie cinétique et la part non classique $E_h[\rho]$ de l'énergie de répulsion électron-électron. En prenant en compte la définition originelle de la fonctionnelle universelle (2.20), l'expression de l'énergie d'échange et corrélation devient :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{eff}[\rho] + \frac{V_{ee}[\rho] - J[\rho]}{E_h[\rho]} \quad (2.34)$$

L'énergie d'échange et corrélation fait effectivement le lien entre le système réel et le système effectif. Aucune expression analytique exacte n'existe pour quantifier cette énergie, toutefois le lien entre les deux systèmes s'établit à travers le formalisme de la connexion adiabatique.

2.11.2 Relation entre système réel et système des électrons non-interagissants

La relation entre le système réel et le système des électrons non-interagissants naît du formalisme de la connexion adiabatique [15,16]. On écrit alors la fonctionnelle universelle F_{HK}^λ comme fonction d'un paramètre $\lambda \in [0,1]$ tel que :

$$\begin{aligned} F_{HK}^\lambda[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi^\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle \end{aligned} \quad (2.35)$$

En analysant les conditions des limites de ce paramètre, on se rend compte que lorsque λ est égal à l'unité, le système décrit est le système réel (2.25)

$$\begin{aligned} F_{HK}^1[\rho] &= \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi^1 | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi^1 \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (2.36)$$

tandis que lorsque λ est nul, le système décrit est le système effectif :

$$\begin{aligned} F_{HK}^0[\rho] &= \langle \Psi^0 | \hat{T} | \Psi^0 \rangle \\ &= T_{eff}[\rho] \end{aligned} \quad (2.37)$$

Il est donc possible de réécrire l'énergie d'échange et corrélation (2.34) telle que :

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F_{HK}^1[\rho] - F_{HK}^0[\rho] - J[\rho] \\ &= \int_0^1 \frac{\partial F_{HK}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] d\lambda \end{aligned} \quad (2.38)$$

avec la mise en évidence de l'énergie potentielle d'échangé et corrélation U_{xc}^λ dépendant de λ [17]

$$U_{xc}^\lambda[\rho] = \frac{\partial F_{HK}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho] \quad (2.39)$$

La dérivée de l'expression (2.35) par rapport au paramètre λ donne alors :

$$\frac{\partial F_{HK}^\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \Psi^\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle \quad (2.40)$$

On retrouve à ce point-là que l'énergie d'échangé et corrélation n'est autre que l'énergie moyenne du trou d'échangé et corrélation \bar{E}_h

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 \langle \Psi^\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi^\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \\ &= \bar{E}_h[\rho] \end{aligned} \quad (2.41)$$

2.11.3 Mise en oeuvre de l'approche Kohn-Sham

Kohn et Sham s'inspirent ici des mêmes mécanismes que ceux mis au point pour résoudre les systèmes régis par les hamiltoniens Hartree-Fock [18], en faisant disparaître les problèmes de résolution engendrés par l'énergie cinétique réelle. La mise en oeuvre de cette approche consiste à résoudre les N équations aux valeurs propres du système des électrons non-interagissants. Ce système se caractérise par le hamiltonien :

$$\hat{h}_{eff} = \hat{t}_{eff} + \hat{v}_{eff}(r) \quad (2.42)$$

dans lequel l'opérateur énergie cinétiques \hat{t}_{eff} s'exprime tel que :

$$\hat{t}_{eff} = -\frac{1}{2}\Delta_r \quad (2.43)$$

et l'opérateur potentiel effectif \hat{v}_{eff} s'écrit :

$$\hat{v}_{eff}(r) = v(r) + \int_{r'}^a \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.44)$$

où v_{xc} définit le potentiel d'échange et corrélation.

Un ensemble de N fonctions d'ondes mon électroniques $\{\psi_i\}/i \in [1, N]$ issu de l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, ou (linear combination of atomic orbitals) (LCAO) est alors choisi. Chaque orbitale Kohn-Sham ψ_i respecte la propriété d'orthonormalisation

$$\forall \{i, j\} \in [1, N]^2 \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.45)$$

et est choisie comme vecteur propre de l'hamiltonien effectif (2.42) tel que :

$$\hat{h}_{eff} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.46)$$

et permet de calculer les N valeurs propres ε_i .

En multipliant l'équation (2.46) par ψ_i^* et en intégrant sur les variables d'espace, les N valeurs d'énergies ε_i associées aux orbitales Kohn-Sham ψ_i sont obtenues telles que :

$$\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii} = \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta_r \right| \psi_i \right\rangle + \langle \psi_i | v(r) | \psi_i \rangle + \left\langle \psi_i \left| \int_{r'}^a \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \right| \psi_i \right\rangle + \langle \psi_i | v_{xc}(r) | \psi_i \rangle \quad (2.47)$$

La somme de l'égalité (2.47) sur les N valeurs de i donne alors :

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = T_{eff}[\rho] + \int_r^z \rho(r) v(r) dr + j[\rho] + \int_r^z \rho(r) v_{xc}(r) dr \quad (2.48)$$

De la même façon que dans un calcul Hartree-Fock [18], on appelle EKS l'énergie Kohn-Sham du système d'électrons non-interagissants qui se définit telle que :

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - j[\rho] \quad (2.49)$$

Les expressions (2.48) et (2.49) permettent de déduire que :

$$T_{eff}[\rho] + j[\rho] = E_{KS}[\rho] - \int_r^z \rho(r) v(r) dr - \int_r^z \rho(r) v_{xc}(r) dr \quad (2.50)$$

Les expressions (2.33) et (2.50) permettent de reconstruire l'expression de la fonctionnelle universelle

$$F_{HK}[\rho] = E_{KS}[\rho] - \int_r^z \rho(r) v(r) dr - \int_r^z \rho(r) v_{xc}(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.51)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [6], ou théorème variationnelle donne l'énergie électronique totale du système $E[\rho]$ comme étant égale à la somme de l'énergie issue de la fonctionnelle universelle et de l'énergie d'attraction noyau-électron.

$$E[\rho] = E_{KS}[\rho] - \int_r^z \rho(r) v_{xc}(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.52)$$

L'énergie électronique totale du système (2.52) se base ainsi sur l'énergie cinétique du système modèle des électrons non-interagissants entre eux et permet ainsi l'applicabilité de la DFT.

2.12 La méthode du champ auto-cohérent (SCF)

La DFT étant une méthode variationnelle, les équations de Kohn et Sham sont résolues en pratique en utilisant la méthode du champ auto-cohérent, ou self-consistent field (SCF). La procédure de calcul commence par l'obtention d'une densité initiale notée ρ_0 , calculée communément par l'intermédiaire de la fonctionnelle de Harris [19]. Cette dernière permet d'approximer l'énergie DFT de manière non variationnelle et donc de calculer la densité électronique initiale. Cette densité permet ensuite de calculer le potentiel effectif v_{eff} de l'équation de Kohn-Sham (2.46)

$$v_{\text{eff}}(r) = v(r) + \int_{r'}^a \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{\text{xc}}(r) \quad (2.53)$$

2.13 Les fonctionnelles d'échange et corrélation

La méthode Kohn-Sham étant exacte et posée, l'un des termes nécessaires à son application à un système physique ou chimique ne possède pas de forme analytique connue. Ce terme n'est autre que l'énergie d'échange et corrélation (2.34), composante de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (2.33). Une approximation s'avère donc nécessaire.

2.13.1 Le modèle du gaz uniforme

Kohn et Sham proposèrent d'approximer ce terme énergétique par une approximation locale qui consiste à considérer la densité électronique comme un gaz uniforme. Suivant cette approximation baptisée local-density approximation (LDA), l'énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]$ peut alors s'écrire :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int_r^z \rho(r) \epsilon_{\text{xc}}[\rho] dr \quad (2.54)$$

avec $\epsilon_{\text{xc}}[\rho]$, l'énergie d'échange et corrélation par électron. Le potentiel d'échange et corrélation $v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$ nécessaire à la résolution des équations de Kohn et Sham pourra alors s'évaluer dans cette approximation telle que :

$$v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(r) = \epsilon_{\text{xc}}[\rho] + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.55)$$

L'usage veut que les termes d'échange et corrélation soient linéairement séparés tel que :

$$\epsilon_{\text{xc}}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \quad (2.56)$$

où $\epsilon_x[\rho]$ et $\epsilon_c[\rho]$ représentent respectivement les contributions énergétiques de l'échange et de la corrélation par électron. Suivant l'approximation locale, le modèle de la particule dans la boîte est utilisé pour quantifier l'échange. Le nuage électronique est à ce point vu comme une boîte cubique d'arête l , contenant N électrons et N charges positives répartis uniformément de façon à ce que la

charge globale de l'ensemble soit nulle. Faisant tendre vers l'infini les dimensions de la boîte, Dirac montra que l'énergie d'échange [20] pouvait s'exprimer sous la forme de la fonctionnelle :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi} K_F(r), K_F(r) = [3\pi^2\rho(r)]^{\frac{1}{3}} \quad (2.57)$$

où K_F est le vecteur d'onde de Fermi

Par différence avec l'énergie d'échange, qui elle possède une formulation mathématique exacte, la contribution énergétique apportée par la corrélation ne possède pas de formule évidente. En effet, l'énergie de corrélation a d'abord été estimée grâce aux travaux de Ceperley et Alder [21]. Ils estimèrent l'énergie totale d'un gaz uniforme d'électrons par Monte Carlo quantique, puis calculèrent l'énergie de corrélation par soustraction de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange. A la suite de ces travaux, Vosko, Wilk et Nusair [22] ajustèrent les résultats obtenus à l'approximant de Padé, noté f par interpolation :

$$\epsilon_c[\rho] = f(\sqrt{r_s}), \quad r_s(r) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.58)$$

où r_s est le rayon de Wigner-Seitz, rayon de la sphère évaluant le volume effectif d'un électron.

2.14 Le modèle du gaz uniforme tenant compte de la polarisation de spin

L'approximation LDA est souvent traitée en tant que spin-DFT et prend alors l'appellation « local spin-density approximation » (LSDA). L'énergie d'échange et corrélation devient alors une fonctionnelle de ρ^α et ρ^β , et se note $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. Comme dans l'approximation LDA, il est commun de séparer les parties d'échange et corrélation telles que :

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.59)$$

Concernant la partie d'échange, Olivier et Perdew [23] ont montré que cette dernière obéit à une relation de mise à l'échelle :

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \frac{1}{2}E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (2.60)$$

Suite aux relations (2.54) et (2.57), l'expression de l'énergie d'échange suivant l'approximation LSDA donne

$$\begin{aligned} E_x^{\text{LSDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= \frac{1}{2} \times 2^{\frac{4}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\alpha] + \frac{1}{2} \times 2^{\frac{4}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\beta] \\ &= 2^{\frac{1}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\alpha] + 2^{\frac{1}{3}} E_x^{\text{LDA}}[\rho^\beta] \end{aligned} \quad (2.61)$$

Vosko, Wilk et Nusair étendirent également leurs travaux en suivant l'approximation LSDA [22].

2.15 Inhomogénéité du nuage électronique

Si l'application de l'approximation locale apporte des résultats convaincants en physique, notamment lors de l'estimation du bulk modulus, elle présente également beaucoup de faiblesses dans le domaine de la chimie [24], et introduit une erreur beaucoup trop importante dans l'évaluation de la partie d'échange [25]. En réponse à cela, plusieurs groupes se sont focalisés sur l'introduction du gradient de la densité électronique dans l'expression de l'énergie d'échange et corrélation. On parle alors de fonctionnelles (GGA) ou « generalized gradient approximation ». Ce terme correctif modélise entre autres l'inhomogénéité dans le nuage électronique. Les fonctionnelles d'échange GGAs s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron (2.57) | le plus souvent dans l'approximation LSDA |, et d'un facteur F_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r^z \rho(r) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x[r] dr, \quad s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (2.62)$$

Un exemple simple de facteur correctif F_x est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [26]. En effet, ils utilisent pour F_x , une forme mathématique [27] en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (2.63)$$

où μ se déduit du comportement asymptotique du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [28, 29] :

$$\mathcal{F}_x^{\text{PBE}}[s] = 1 + \mu s^2 \underset{s \rightarrow 0}{\overset{o}{(s^2)}} \quad (2.64)$$

2.16 Connexion adiabatique et fonctionnelles hybrides

Dans le but d'améliorer la description de l'énergie d'échange et corrélation, Becke proposa de reprendre le problème à la source et de se baser sur la connexion adiabatique [15,16]. Cette démarche fait en effet le lien entre le système réel et le système effectif introduit dans l'approche Kohn-Sham. Il proposa alors d'évaluer l'énergie d'échange du système d'électrons non-interagissants ($\lambda=0$) par de l'énergie d'échange Hartree-Fock, et donna naissance aux fonctionnelles hybrides [17].

Il proposa alors de décrire l'énergie d'échange et corrélation par :

$$E_{xc}[\rho] + a(E_{xc}^{DFT}[\rho] + a(E_x^{HF} - E_{xc}^{DFT}[\rho])) \quad (2.65)$$

où a est un paramètre à déterminer. Une première approximation le conduisit à faire une moyenne entre l'énergie d'échange Hartree-Fock et l'énergie d'échange LSDA. Il imposa alors $a=\frac{1}{2}$ et baptisa

cette fonctionnelle hybride BHandH [17]. Peu de temps après, il proposa une amélioration de cette expression hybride [30] afin de rehausser les performances de cette famille de fonctionnelles :

$$E_{xc}^{B3PW91}[\rho] = E_{xc}^{LSDA}[\rho] + a_0(E_x^{HF} - E_{xc}^{LSDA}[\rho]) + a_x \Delta E_x^{B88}[\rho] + a_c \Delta E_c^{PW91}[\rho] \quad (2.66)$$

où les paramètres $\{a_0, a_x, a_c\}$ étaient optimisés par rapport à des données thermodynamiques expérimentales [31,32]. Cette démarche empirique mêlait à la fois des fonctionnelles

LSDA et GGAs, et l'échange Hartree-Fock. La part de correction de l'échange GGA ΔE_x^{B88} était donnée par la fonctionnelle de Becke [33] telle que :

$$\Delta E_x^{B88}[\rho] = E_x^{B88}[\rho] - E_x^{LSDA}[\rho] \quad (2.67)$$

tandis que la part de correction de la corrélation GGA ΔE_c^{PW91} était donnée par la fonctionnelle de Perdew-Wang [34] telle que :

$$\Delta E_c^{PW91}[\rho] = E_c^{PW91}[\rho] - E_c^{LSDA}[\rho] \quad (2.68)$$

Cette expression (2.66) permettait d'améliorer grandement la qualité des résultats calculés. La fonctionnelle hybride B3LYP [35], bien connue du monde des théoriciens, fut par la suite construite sur le même modèle, en réutilisant les mêmes paramètres $\{a_0, a_x, a_c\}$ que ceux utilisés pour Définir l'hybride B3PW91. La fonctionnelle de corrélation LYP [36] est alors utilisée en lieu et place de PW91.

Dans le but de rationaliser les fonctionnelles hybrides, Perdew, Burke et Ernzerhof [37] proposèrent une expression analytique simple basée sur la connexion adiabatique (2.39), pour évaluer l'énergie potentielle d'échange et corrélation dépendant du paramètre λ :

$$U_{xc}^\lambda[\rho] = E_{xc,\lambda}^{DFT}[\rho] + (E_x^{HF} - E_x^{DFT}[\rho])(1 - \lambda)^{n-1} \quad (2.69)$$

Cette expression prend la forme d'un polynôme du paramètre λ , et de degré n-1, mêlant à la fois des termes d'échange et corrélation issus de la DFT, et de l'échange Hartree-Fock.

L'entier n contrôle alors la rapidité avec laquelle la correction portée à la DFT s'annule lorsque le paramètre λ tend vers l'unité. L'intégration de cette relation (1.69) sur l'intervalle $\lambda \in [0,1]$ donne alors

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 U_{xc}^\lambda[\rho] d\lambda \\ &= E_{xc}^{DFT}[\rho] + \frac{1}{n}(E_x^{HF} - E_x^{DFT}[\rho]) \end{aligned} \quad (2.70)$$

En accord avec cette expression (2.70), Perdew, Burke et Ernzerhof [37] supputèrent qu'une valeur optimale de n pouvait être choisie comme étant égale à l'ordre minimal de la théorie des perturbations à partir duquel chaque système étudié pouvait être décrit d'une façon réelle.

Suite à cela, Adamo et Barone [38], et dans le même temps Ernzerhof et Scuseria [39] établirent qu'un bon compromis était de travailler avec un polynôme en λ de degré trois, imposant par conséquent $n = 4$, et de travailler avec la fonctionnelle GGA, PBE. La fonctionnelle hybride PBE0 est alors définie telle que :

$$E_{xc}^{\text{PBE0}}[\rho] = E_{xc}^{\text{PBE}}[\rho] + \frac{1}{2}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}}[\rho]) \quad (2.71)$$

La fonctionnelle hybride PBE0 est dite théorique car elle ne fait pas intervenir de paramètres ajustés sur l'expérience.

2.18 Légitimation de la TD-DFT

Comme l'avait fait Hohenberg et Kohn [6] pour la DFT, Runge et Gross légitimisèrent en 1984 l'utilisation de la densité électronique dépendant du temps pour résoudre l'équation aux dérivées partielles. Ils publièrent un théorème [40] qui donna naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps.

2.19 Théorème de Runge et Gross

Le théorème de Runge et Gross [40] énonce la possibilité qu'à la densité électronique dépendant du temps, à déterminer le potentiel externe. La preuve de ce théorème est fondée sur le fait que si deux potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} diffèrent de plus d'une fonction dépendant uniquement du temps $c(t)$, alors ces deux potentiels sont à l'origine de deux densités électroniques différentes. Le but de ce paragraphe est par conséquent de montrer que :

$$v_{ext} \neq v'_{ext} + c(t) \Rightarrow \rho(r, t) \neq p'(r, t) \quad (2.72)$$

On suppose alors que les potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} soient chacun développable en série de Taylor suivant la variable temporelle t au voisinage de t_0 . Leur différence s'exprime alors telle que :

$$v_{ext}(r, t) - v'_{ext}(r, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_k(r)}{k!} (t - t_0)^k \quad (2.73)$$

où les coefficients a_k sont donnés par :

$$a_k(r) = \frac{\partial^k}{\partial t^k} [v_{ext}(r, t) - v'_{ext}(r, t)], \quad \text{par } t = t_0 \quad (2.74)$$

Suivant cette définition, les deux potentiels externes v_{ext} et v'_{ext} diffèrent de plus d'une constante dépendant du temps, s'il existe au moins un terme a_k qui n'est pas constant.

Bibliographie

- [1] L. de Broglie : Recherches sur la théorie des Quanta. Tèreèse de doctorat, Université de Paris, Novembre 1924.
- [2] E. Schrödinger : An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6):1049{1070, 1926.
- [3] M. Born et R. Oppenheimer : Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457{484, 1927.
- [4] J. C. Slater : The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34(10):1293{1322, 1929
- [5] D. Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Moléculaire Orbital Calculation
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn : Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B): B864{B871, 1964.
- [7] (a) Fermi, E. *Rend. Acad. Naz. Lincei*.1927, 6, 602
(b) Thomas, L. H. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1927, 23, 542
(c) Wigner, E. *Phys. Rev.*1934, 46, 1002
- [8] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* 1964, 136, 864
- [9] Slater, J. C. *Phys. Rev.* 1951, 81, 385
- [10] E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the Ab initio Molecular Electric Potential, 1991, 219-271.
- [11] D. R. Hartree. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928, 24, 89. (b) V. Z. Fock. *Physik.* 1930, 24, 89..
- [12] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner. Three Approaches to Electron Correlation i Atoms;New

Haven, Conn; Yale-University Press **1970**.

[13] R. G. Parr et W. Yang : Density Functionnal Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York, 1989.

[14] W. Kohn et L. J. Sham : Self-consistent équations including exchange and correlation eécts. *Physical Review*, 140(4A):A1133{A1138, 1965.

[15] J. Harris et R. O. Jones : The surface energy of a bounded electron gas. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 4(8):1170, 1974.

[16] O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist : Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, 13(10):4274{4298, 1976.

[17] A. D. Becke : A new mixing of Hartree{Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372{1377, 1993.

[18] A. Szabo et N. S. Ostlund : *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc., New York, 1996.

[19] J. Harris : Simpli_ed method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Physical Review B*, 31(4):1770{1779, 1985.

[20] P. A. M. Dirac : Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3):376{385, 1930.

[21] D. M. Ceperley et B. J. Alder : Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566{569, 1980.

[22] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair : Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200{1211, 1980.

- [23] G. L. Oliver et J. P. Perdew : Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Physical Review A*, 20(2):397{403, 1979.
- [24] J. P. Perdew : Accurate density functional for the energy: real-space cuto_ of the gradient expansion for the exchange hole. *Physical Review Letters*, 55(16):1665{1668, 1985.
- [25] J. P. Perdew et W. Yue : Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12):8800{8802, 1986.
- [26] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof : Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865{3868, 1996.
- [27] A. D. Becke : Density functional calculations of molecular bond energies. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8):4524{4529, 1986.
- [28] C. Bowen, G. Sugiyama et B. J. Alder : Static dielectric response of the electron gas. *Physical Review B*, 50(20):14838{14848, 1994.
- [29] S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore : Static response and local _eld factor of the electron gas. *Physical Review Letters*, 75(4):689{692, 1995.
- [30] A. D. Becke : Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648{5652, 1993.
- [31] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari et L. A. Curtiss : Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies. *The Journal of Chemical Physics*, 90(10):5622{5629, 1989.
- [32] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks et J. A. Pople : Gaussian-2 theory for molecular energies of _rst and second-row compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 94(11):7221{7230, 1991.

- [33] A. D. Becke : Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098{3100, 1988.
- [34] J. P. Perdew et Y. Wang : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244{13249, 1992.
- [35] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch : Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623{11627, 1994.
- [36] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr : Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785{789, 1988.
- [37] J. P. Perdew, M. Ernzerhof et K. Burke : Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982{9985, 1996.
- [38] C. Adamo et V. Barone : Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158{6170, 1999.
- [39] M. Ernzerhof et G. E. Scuseria : Assessment of the Perdew{Burke{Ernzerhof exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11):5029{5036, 1999.
- [40] E. Runge et E. K. U. Gross : Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997{1000, 1984.

Chapitre 03

Résultats et discussions

3.1 Détails de calcul

Les géométries de l'état fondamental S_0 des complexes étudiés ont été totalement optimisées dans le toluène avec la fonctionnelle B3LYP [1], [2] en utilisant la base 6-31G(d,p) [3], [4] pour décrire l'électron de tous les atomes non métalliques (C, N, O et H) et la base combiné-pseudopotentiel Lanl2DZ [5], [6] pour décrire les électrons de valences les électrons internes des métaux. Les effets des solvants (toluène) ont été pris en compte en utilisant le modèle du continuum polarisable (PCM) [7], [8]. Les indices de liaison de Wiberg (WBI) [9] ont été calculés pour déterminer l'ordre de liaison des liaisons métal-ligand sur la base de l'analyse des liaisons naturelles [10], [11]. Les états excités singlet les plus bas ont été analysés en utilisant la méthode TD-DFT. Les spectres UV-visible ont été simulés avec une fonction gaussienne (FWHM = 0,40 eV) en utilisant le programme Gabedit [12]. Les géométries des premiers états excités des complexes étudiés ont été optimisées par DFT (UDFT) et TD-DFT sans restriction dans le toluène avec les mêmes ensembles de base et les mêmes fonctions. Sur la base des géométries optimisées, les fréquences de vibration ont été calculées pour confirmer les natures des points stationnaires comme un minimum global sur le PES. Les calculs de DFT et TD-DFT ont été effectués par le programme Gaussian 09 [13] et les calculs de WBI ont été effectués à l'aide du programme NBO [14] implémenté en Gaussian. Nous avons utilisé Avogadro-1 [15] pour obtenir des orbites isosurfaces et pour visualiser des structures géométriques.

3.2 Résultats et discussions

3.2.1 Structures géométriques de l'état fondamental

Les paramètres structurels sélectionnés des complexes **Pd-1**, **Pt-1** et **Pd-2** calculés avec B3LYP sont donnés dans le Tableau (3.1), ainsi que les WBI des liaisons métal-ligand. Comme on peut le voir dans le Tableau (3.1), M-O₂ et M-O₃ ne diffèrent que par les quatre chiffres après la virgule.

Il en va de même pour les deux liaisons métal-N et les deux angles O-M-N. Ce résultat montre que les géométries des trois complexes sont proches de la symétrie C_s Figure (3.1). Les paramètres structurels calculés de **Pd-2** sont en accord raisonnable avec les données expérimentales. Les longueurs de liaison Pd-O et Pd-N calculées (**Pd-2**) surestiment légèrement les valeurs expérimentales de $\sim 0,04$ et $\sim 0,03$ Å respectivement. Malheureusement, les structures des rayons X de **Pd-1** et **Pt-1** ne sont pas données dans le travail expérimental pour comparer nos résultats. Les analyses WBI indiquent que les liaisons M-O et M-N ont un petit ordre de liaison, montrant un caractère covalent faible des deux liaisons. Les liaisons M-N sont légèrement plus covalentes que les liaisons M-O, d'où les liaisons Pd-N sont plus longues. Les longueurs des liaisons autour de Pt sont plus petites que celles autour de Pd.

Tableau (3.1) : Longueurs de liaison (en Å) et angles de liaison (en °) optimisés et expérimentaux sélectionnés des complexes étudiés avec des WBI calculés avec B3LYP.

	Pd-1	Pt-1	Pd-2	
	B3LYP	B3LYP	B3LYP	EXP[30]
M-O ₂	2.014 (0.35)	1.995 (0.42)	2.022 (0.33)	1.977
M-O ₃	2.014	1.995	2.022	1.9815
M-N ₄	1.995 (0.40)	1.967 (0.50)	1.985 (0.41)	1.953
M-N ₅	1.995	1.967	1.985	1.948
N ₄ -M-N ₅	83.13	83.15	83.40	83.9
O ₂ -M-N ₄	93.78	96.08	92.98	93.73
O ₃ -M-N ₅	93.78	96.08	92.98	93.97
O ₂ -M-O ₃	88.29	84.67	90.62	88.35

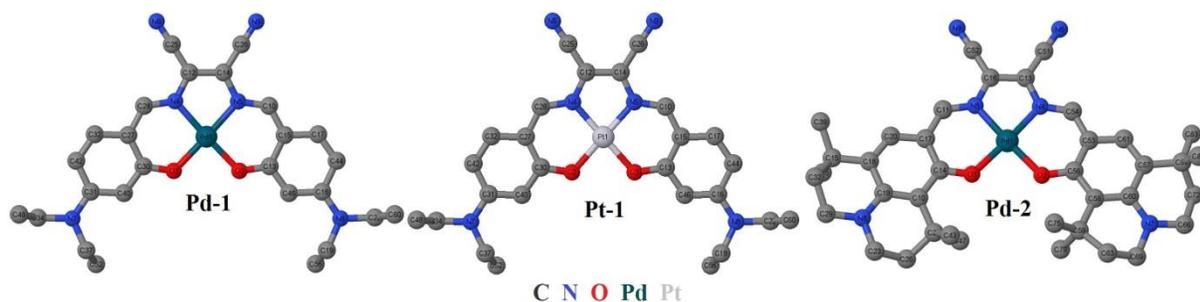


Figure 3.1 : Structures géométriques des complexes étudiés. Tous les atomes d'hydrogène ont été retirés pour plus de clarté.

3.2.2 Les Orbitales moléculaires Frontières Kohn-Sham

Les énergies des orbitales moléculaires frontières FMOs et leur composition en termes d'orbitales de fragments des complexes étudiés sont données dans le Tableau (3.2). Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et leurs isosurfaces des complexes étudiés sont donnés dans la Figure (3.2). Les orbitales occupées de **Pd-1** et **Pt-1** sont principalement délocalisées sur les cycles aromatiques de phénolate et sur les orbitales du groupe imine. Alors que les orbitales occupées de **Pd-2** sont principalement délocalisées sur les orbitales des cycles aromatiques du julolidine (Julo). Notant que les HOMO des deux complexes **Pd-1** et **Pt-1** sont significativement contribués par les orbitales " p_z " de l'azote des groupes diéthylamino (Deth). Le LUMO de **Pd-2** est délocalisé sur π_{Julo}^* orbitales et l'orbite π^* du groupe but-2-enedinitrile (But). Les LUMO des complexes **Pd-1** et **Pt-1** sont composés avec une proportion importante d'orbitales $\pi_{\text{phenolate}}^*$ et π_{But}^* . La contribution des orbitales d-métal dans les FMO indiqués dans le Tableau (3.2) est minime, car l'orbitale dPd des deux complexes de palladium ne contribuent qu'aux orbitales L+1 tandis que dPt contribuent à l'orbitale H-1 du complexe de platine. Le niveau d'énergie HOMO du complexe julolidine (**Pd-2**) est supérieur à celui du complexe diéthylamino (**Pd-1**) en raison des fortes capacités de don d'électrons de la julolidine par rapport aux groupes diéthylamino Figure (3.2). Le changement d'atome de palladium par l'atome de platine dans le complexe diéthylamino abaisse légèrement le niveau d'énergie LUMO et n'affecte pas le niveau d'énergie HOMO. Les écarts énergétiques calculés des complexes **Pt-1** et **Pd-2** sont presque égaux, alors que cet écart n'est que légèrement plus élevé pour **Pd-1** que pour **Pt-1** Tableau (3.2).

Tableau (3.2) : Energies et caractères (>20%) des orbitales moléculaires de Kohn-Sham frontière des complexes étudiés.

	Pd-1		Pt-1		Pd-2	
	ϵ (eV)	Character (>20%)	ϵ (eV)	Character (>20%)	ϵ (eV)	Character (>20%)
L+2	-1.375	81% $\pi_{\text{phenolate}}^*$	-1.090	50% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 45% π_{But}^*	-1.246	85% π_{Julo}^*
L+1	-1.500	54% dPd + 39% $\pi_{\text{phenolate}}^*$	-1.357	80% $\pi_{\text{phenolate}}^*$	-1.457	52% dPd + 41% π_{Julo}^*
LUMO	-2.684	51% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 42% π_{But}^*	-2.758	55% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 38% π_{But}^*	-2.554	56% π_{Julo}^* + 43% π_{But}^*
$\Delta\epsilon$	2.511		2.423		2.429	
HOMO	-5.195	56% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 29% π_{dieth}	-5.181	52% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 31% π_{dieth}	-4.983	85% π_{Julo}
H-1	-5.574	77% $\pi_{\text{phenolate}}$	-5.511	66% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 23% dPt	-5.346	90% π_{Julo}
H-2	-5.757	85% $\pi_{\text{phenolate}}$	-5.882	51% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 40% π_{dieth}	-5.517	88% π_{Julo}
H-3	-5.832	57% $\pi_{\text{phenolate}}^*$ + 31% π_{dieth}	-5.917	81% $\pi_{\text{phenolate}}$	-5.623	85% π_{Julo}

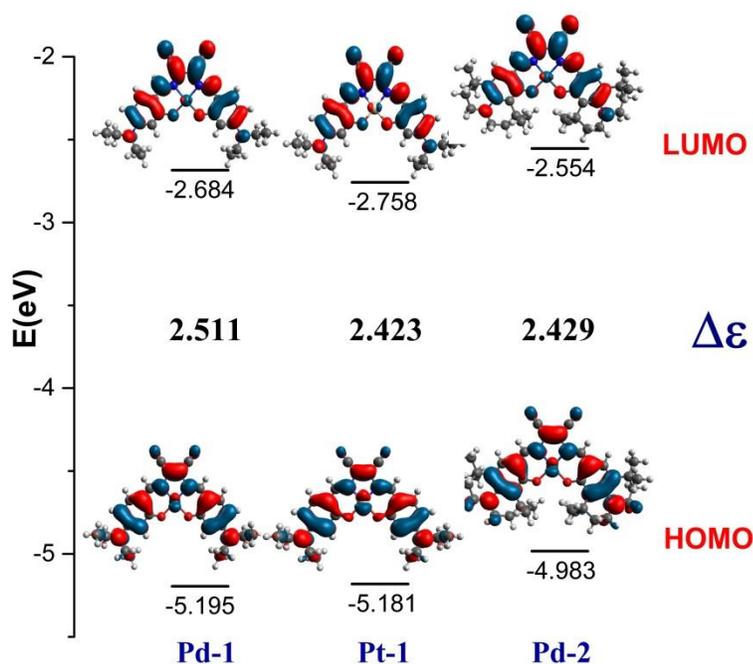


Figure (3.2) : écarts énergétiques calculés (eV), niveaux d'énergie HOMO et LUMO et leurs isosurfaces des complexes étudiés.

3.2 Spectres d'absorption électronique

Sur les géométries optimisées, les états excités singulets des complexes **Pd-1**, **Pt-1** et **Pd-2** ont été étudiés par la méthode TD-DFT en présence du solvant (toluène). Les longueurs d'onde, les caractères et les forces des oscillateurs des absorptions sélectionnées ($f > 0,2$) sont indiqués dans le Tableau (3.3). Les spectres d'absorption simulés sont représentés sur la Figure (3.3), ainsi que les spectres expérimentaux. Les visualisations des paires de transition des principales absorptions sont représentées sur la Figure (3.4). Comme le montre la Figure (3.3), les spectres simulés des complexes étudiés reproduisent les principales caractéristiques des complexes expérimentaux. Le changement du centre métallique Pd par Pt décale le spectre vers le rouge. Le changement des groupes diéthylamino (**Pd-1**) par des groupes julolidine (**Pd-2**) a le même effet (Figure (3.3) (d)). Comme indiqué dans le Tableau (3.3), les principales absorptions importantes ($f > 0,2$) sont caractérisées par des caractères purs de transfert de charge de ligand vers+ ligand. Les spectres expérimentaux et simulés montrent une bande intense dans la gamme jaune-orange qui n'est généralement pas observée/simulée pour ce type de complexes. Ce résultat est dû à leurs faibles écarts d'énergie par rapport à des complexes de base de schiff similaires et également au caractère LLCT pur de cette absorption. Cette bande (S_0-S_1) est calculée à 559 nm ($f \approx 0,91$), 585 nm ($f \approx 0,78$)

et 580 nm ($f \approx 0.90$) pour **Pd-1**, **Pt-1** et **Pd-2** respectivement et correspond à la transition HOMO→LUMO. Bien entendu, cette bande est attribuée à la bande intense observée dans la région visible de chaque spectre complexe. Les deux absorptions S₀-S₄ de **Pd-1** et **Pt-1** calculées à 436 nm ($f=0,27$) et 440 nm ($f=0,28$) respectivement sont attribuées aux bandes faibles observées à 439 et 443 nm respectivement. Les analyses orbitales montrent que cette absorption (S₀-S₄) se produit à partir des orbitales du cycle benzylidène et du groupe amino (trou) vers les orbitales du cycle benzylidène et du fragment de butène-dinitrile (électron). Pour le complexe **Pd-2**, la faible bande observée à 447 nm est attribuée à l'absorption de S₀-S₄ calculée à 447 nm correspondant au caractère LLCT. Les spectres expérimentaux des trois complexes contiennent une bande faible dans la région UV (vers 380 nm). Cette bande peut être attribuée à l'absorption S₀-S₄ calculée pour chaque complexe qui correspond à la transition HOMO→L+2. Notant que les principales absorptions données dans le Tableau (3.3) n'impliquent aucune contribution des orbitales d-métal. Cela explique l'absence de caractère de transfert de charge métal-ligand

Tableau (3.3) : Longueurs d'onde (λ_{cal}), forces des oscillateurs et caractère des états d'excitation des singlets sélectionnés ($f > 0,2$). Longueurs d'onde expérimentales (λ_{exp}) de [16].

	λ_{cal}	$f > 0.2$	Transition	Caractère	λ_{exp} (abs)
Pd-1					
S ₁	559	0.91	HOMO→LUMO (99%)	LLCT	583 (115)
S ₄	436	0.27	H-3→LUMO (91%)	LLCT	439 (25)
S ₁₀	353	0.65	HOMO→L+2 (90%)	LLCT	383 (33)
Pt-1					
S ₁	585	0.78	HOMO→LUMO (98%)	LLCT	596 (112)
S ₄	440	0.28	H-2→LUMO (94%)	LLCT	443 (24)
S ₇	357	0.30	HOMO→L+1 (88%)	LLCT	389 (31)
S ₉	341	0.29	HOMO→L+2 (80%)	LLCT	
Pd-2					
S ₁	580	0.90	HOMO→LUMO (99%)	LLCT	586 (139)
S ₅	447	0.23	H-3→LUMO (83%)	LLCT	447 (28)
S ₁₀	361	0.56	HOMO→L+2 (88%)	LLCT	384 (38)

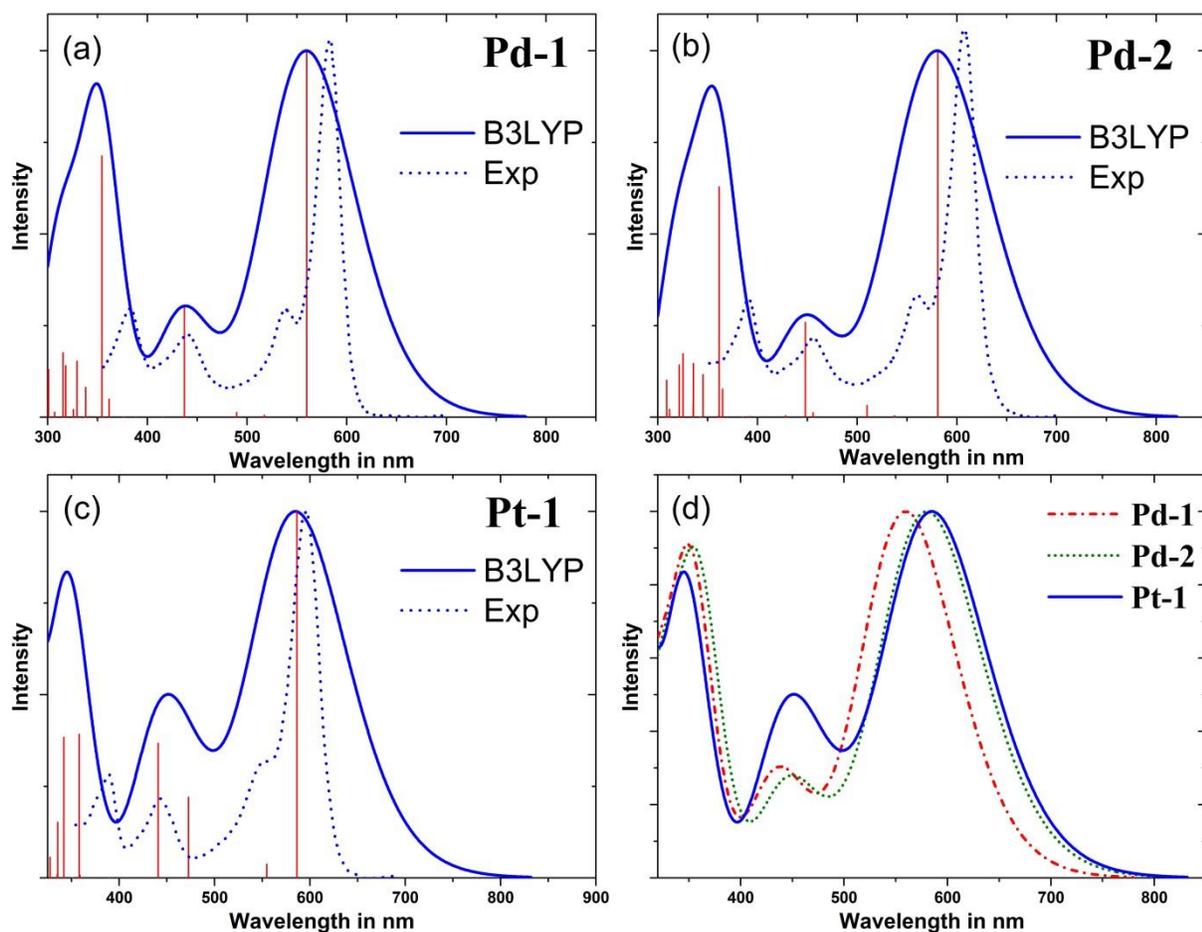


Figure (3.3). Spectres d'absorption simulés et expérimentaux de Pd-1 (a), Pd-2 (b) et Pt-1 (c). Spectres calculés superposés en (d). Spectres expérimentaux numérisés à partir de la référence [16]. Les calculs ont été effectués en présence du solvant tolu

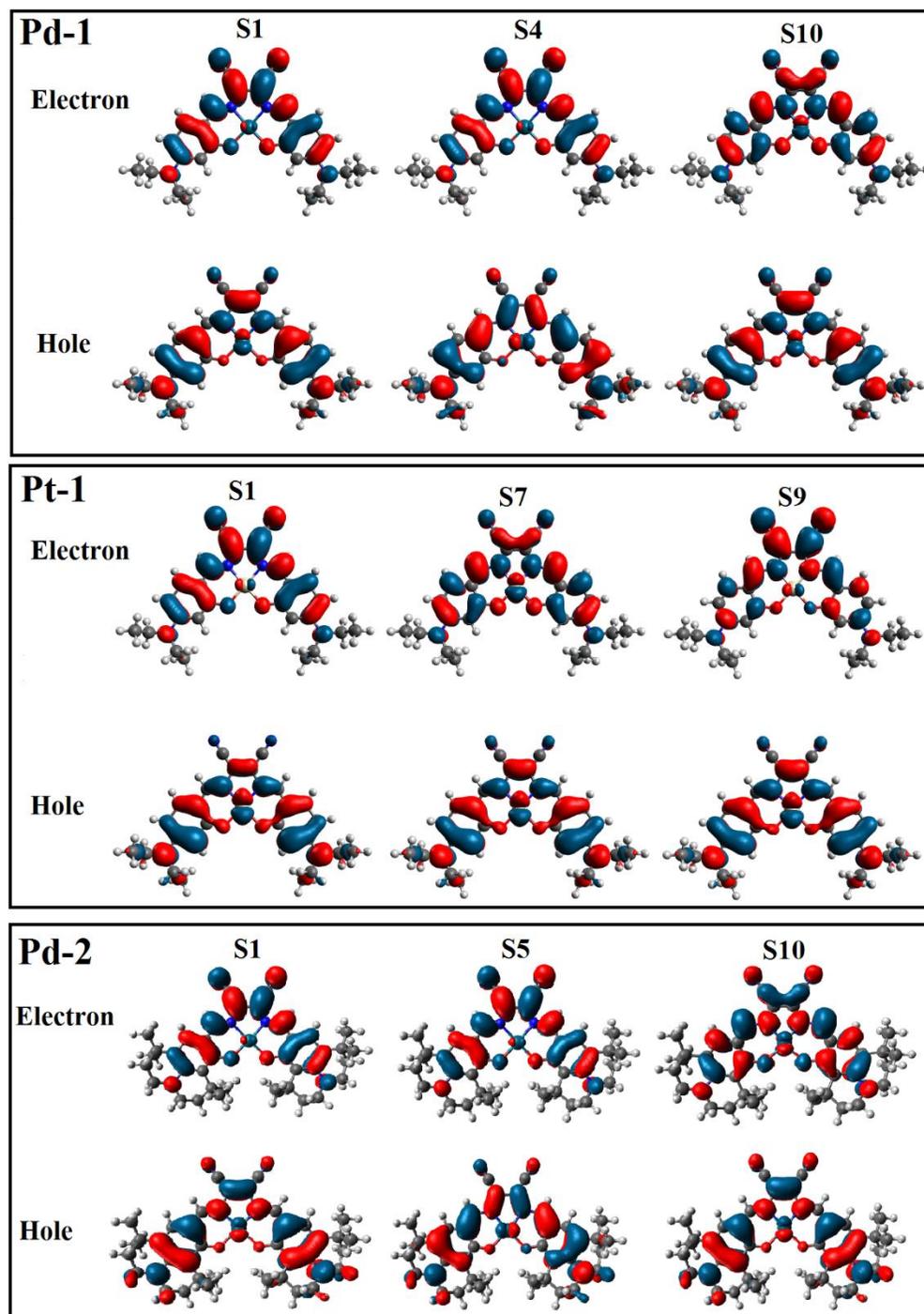


Figure (3.4). Visualisations des orbitales impliquées dans les absorptions sélectionnées.

4. Conclusion

Dans cette contribution, les propriétés structurales, électroniques et optiques des complexes **Pd-1**, **Pt-1** et **Pd-2** ont été étudiées à l'aide des méthodes DFT et TD-DFT. Les paramètres structuraux calculés de **Pd-2** sont en accord raisonnable avec les paramètres expérimentaux. Les analyses du WBI indiquent que les liaisons M-O et M-N des trois complexes étudiés ont un faible caractère covalent. Les spectres d'absorption simulés sont en accord avec les spectres expérimentaux. La bande intense observée et calculée dans le domaine jaune-orange des trois spectres complexes est attribuée à l'absorption S0-S1 du caractère LLCT. Le remplacement du palladium par le platine et des groupes diéthylamino par les groupes julolidine déplace le spectre vers le rouge

Bibliographie

- [1] Becke A D, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5648. <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>
- [2] Hohenberg P et Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.136.b864>
- [3] Binning R C et Curtiss L A, ensembles de base contractuels compacts pour les atomes de la troisième rangée : Ga-Kr, *J Comput Chem* 11 (1990) 1206-1216. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540111013>
- [4] McLean A D et Chandler G S, Ensembles de bases gaussiennes sous contrat pour les calculs moléculaires. I. Second row atoms, Z=11-18, *Journal of Chemical Physics* 72 (1980) 5639. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438980>
- [5] Hay P J et Wadt W R, Ab initio potentiels de base efficaces pour les calculs moléculaires. Potentiels pour les atomes de métaux de transition Sc à Hg, *Journal of Chemical Physics* 82 (1985) 270. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448799>
- [6] Hay P J et Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentiels de K à Au, y compris les orbitales centrales les plus extérieures, *Journal of Chemical Physics* 82 (1985) 299. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448975>
- [7] Cancès E, Mennucci B et Tomasi J, Un nouveau formalisme d'équation intégrale pour le modèle du continuum polarisable : Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *Journal of Chemical Physics* 107 (1997) 3032. <http://dx.doi.org/10.1063/1.474659>

- [8] Cossi M, Barone V, Mennucci B et 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)
- [9] Wiberg K B, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyll 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)
- [10] Foster J P et Weinhold F, Natural hybrid orbitals, *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) 7211-7218. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00544a007>
- [11] Reed A E, Weinstock R B et Weinhold F, Natural population analysis, *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985) 735-746. <http://dx.doi.org/10.1063/1.449486>
- [12] Allouche A-R, Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares, *J. Comput. Chimie.* 32 (2010) 174-182. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21600>
- [13] 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)
- [14] Glendening E D, Badenhop 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)
- [15] Hanwell M D, Curtis D E, Lonie D C, Vandermeersch T, Zurek E et Hutchison G R, Avogadro : un éditeur chimique sémantique avancé, une plate-forme de visualisation et d'analyse, *J. Cheminform.* 4 (2012) 17. <http://dx.doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>

[16] Borisov S M, Saf R, Fischer R et Klimant I, Synthesis and Properties of New Phosphorescent Red Light-Excitable Platinum(II) and Palladium(II) Complexes with Schiff Bases for Oxygen Sensing and Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 1206-1216. <http://dx.doi.org/10.1021/ic301440k>

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques des trois complexes : 2,3-bis[(4-di-éthylamino-2-hydroxybenzylidène)-amino]but-2-ène-nitrile (**Pd-1**), 2,3-bis[(4-diéthylamino-2-hydroxybenzylidène)-amino]but-2-ène-nitrile (**Pt-1**), et 2,3-bis(3,3,9,9-tétraméthyl-2-hydroxyjulolidine)but-2-ène-nitrile (**Pd-2**) en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. Les structures électroniques et géométriques de l'état fondamental (S_0) et de l'état excité du premier triplet (T_1) ont été analysées et comparées. Les bandes d'absorption observées ont été attribuées en fonction des orbitales moléculaires, la concordance avec l'expérience est bonne. Le caractère LLCT domine les états excités singulets de basse altitude. Les longueurs d'onde de phosphorescence des complexes étudiés ont été calculées verticalement et adiabatiquement. Les méthodes adiabatiques sont plus précises

Abstract

In this work, we studied the structural and optical properties of the three complexes: 2,3-bis[(4-diethylamino-2-hydroxybenzylidene)-amino]but-2-enedinitrile (**Pd-1**), 2,3-bis[(4-diethylamino-2-hydroxybenzylidene)-amino]but-2-enedinitrile (**Pt-1**), and 2,3-bis(3,3,9,9-tetramethyl-2-hydroxyjulolidine)but-2-enedinitrile (**Pd-2**) using DFT and TD-DFT methods. The electronic and geometrical structures of the ground state (S_0) and the first triplet excited state (T_1) have been analyzed and compared. Observed absorption bands were assigned according to NTO analyzes, the agreement with the experience is good. LLCT character dominates the low-lying singlet excited states. Phosphorescence wavelengths of the studied complexes were calculated vertically and adiabatically. The adiabatic methods are more accurate.