

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



## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Rayonnements

Présenté par :

*BENADOUDA soufiane*

Sur le thème :

*Etude théorique des propriétés luminescentes d'une série de complexes de platine à base des ligands bidentés*

*Soutenu le 28 / 06 / 2022 devant la commission du jury, composée du :*

<u>Président</u> : Mr M.BOUTALEB	MCA	l'université de Saida
<u>Examineur</u> : Mr A.GUENDOZI	MCA	l'université de Saida
<u>Encadreur</u> : Mr H. BRAHIM	MCA	l'université de Saida

Année universitaire 2021/2022

## Dédicaces

*Grâce à Allah « el Kadir »*

*Je dédie ce modeste travail à :*

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

*Ma mère, qui a oeuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il,*

*l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*À toute la famille « Benadouda ».*

*Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, de ma vie « Reda, djamel, merzoug, Mejdoub, Aladin,abdelhak,hamdan,mohamed ».*

*A tous les professeurs de l'université de Saida.*

*A celui qui était avec moi par son encouragement et m'aidé à la réalisation de ce travail : «Dr : Houari brahim»*

*A tous mes collègues la promotion de physique des Rayonnements*

*2021/2022*

## Remerciements

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

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

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

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

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

*A mes parents, je dis un immense merci. Je suis infiniment reconnaissante pour votre soutien et vos encouragements.*

*Je remercie également mes frères et soeurs, ainsi que mes amis, ceux et celles là que je porte dans mon coeur, et qui m'ont toujours encouragée supporté moralement ; voilà j'en ai terminé mais si vous n'avez pas tout la, Tout peut se résumer en ces quelques mots : Merci à tous*

*pour votre présence et votre soutien Indéfectible.*

## Liste des matières :

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des abréviations

*Introduction générale* : ..... 1

### chapitre 01 : Généralités sur la spectroscopies

***I. Introduction*** : ..... 4

#### ***I.1 Interaction rayonnement-matière :***

*I.1.1 Le rayonnement électromagnétique* : ..... 4

*I.1.2 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière* : ..... 5

***I-2 L'énergie moléculaire*** : ..... 8

*I.2.1 Population des niveaux d'énergie* : ..... 9

***I.3 Les différentes méthodes spectroscopiques*** : ..... 10

*I.3.1 Les spectroscopies électroniques (Ultraviolet et Visible)* : ..... 10

*I.3.2 Les spectroscopies vibrationnelles (IR)* : ..... 12

***I.4 présentation d'un spectre*** : ..... 12

*I.4.1 Les abscisses* : ..... 12

*I.4.2 Les ordonnées* : ..... 13

*I.4.3 Spectres de raies* : ..... 13

*I.4.4 Spectres de bandes* : ..... 14

***I.5 transitions électroniques*** : ..... 14

***I.6 complexe de métaux de transition*** : ..... 16

*I.6.1 Les métaux de transition* : ..... 16

*I.6.2 Définition d'un complexe* : ..... 16

*I.6.3 type de complexes* : ..... 16

*I.6.4 Classification des ligands (L,X)* : ..... 17

*I.6.5 Donneur-accepteur* : ..... 18

## chapitre 2 : Méthodologie

<b>II -1 Introduction:</b> .....	<b>21</b>
<b>II -2 Equation de Schrödinger :</b> .....	<b>21</b>
<b>II-3:Les Approximations Fondamentales :</b> .....	<b>22</b>
II-3-1 Approximation de Born-Oppenheimer :.....	22
II-3-2 approximation spin-orbital : .....	24
II-3-3 Approximation de Hartee :.....	25
II-3-4 Approximation de Hartree-Fock :.....	26
II-3-5 Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock-Roothaan : .	27
<b>II-4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):</b> .....	<b>27</b>
II-4-1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :.....	28
II-4-2 La Densité Electronique :.....	29
II-4-3 Théorèmes de Hohenberg et Khon :.....	29
II-4-4 Equations de Kohn-Sham : Approche orbitalaire.....	32
II-4-5 Traitement de l'échange et de la corrélation :.....	34
II-4-6 Différents types de fonctionnelles : .....	34
II-4-8 Les Fonctionnelles hybrides :.....	38
<b>II-5 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :</b> .....	<b>39</b>

## chapitre 03 : Résultats et discussions

<b>III-1 Détail de calcul :</b> .....	<b>43</b>
<b>III-2 Structures géométriques de l'état fondamental :</b> .....	<b>43</b>
<b>III-3 Étude de l'état excité triplet :</b> .....	<b>45</b>
<b>III-4 Spectres de phosphorescence :</b> .....	<b>49</b>
<b>III-5 Conclusion:</b> .....	<b>55</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>57</b>

## Liste des figures :

<b>I.1</b> : spectre électromagnétique .....	
<b>I.2</b> : Schéma illustre le processus d'absorption.....	
<b>I.3</b> : Schéma illustre le processus d'émission spontanée.....	
<b>I.4</b> : Schéma illustre le processus d'émission stimulée.....	
<b>I.5</b> : Le diagramme d'énergie.....	
<b>I.6</b> : spectre électromagnétique .....	
<b>I.7</b> : les ordonnés de spectre. ....	
<b>I.8</b> : spectre de raie. ....	
<b>I.9</b> : spectre de bandes. ....	
<b>I.10</b> : Différentes transitions électroniques et les niveaux d'énergie.....	
<b>I.11</b> : la forme géométrique .....	
<b>I.12</b> : Mécanisme de transfert donneur-accepteur.....	
<b>III.1</b> : Structures géométriques des complexes étudiés. Tous les atomes d'hydrogène ont été retirés pour plus de clarté.....	
<b>III.2</b> : Géométries superposées S0 et T1 (UDFT) des complexes étudiés.....	
<b>III.3</b> : Paires SONO (UB3LYP) et paires NTO (TD-B3LYP) du T1 optimisé.....	
<b>III.4</b> : Spectres de phosphorescence expérimentaux simulés des complexes étudiés..	
<b>III.5</b> : Modes normaux sélectionnés des complexes Pd-1.....	
<b>III.6</b> : Modes normaux sélectionnés des complexes Pt-1.....	
<b>III.7</b> : Vecteurs de décalage des complexes étudiés.....	

## **Liste des tableaux :**

**tableau (I.1)** : présente les domaines spectrales.

**tableau (I.2)** : présente les déferantes types de complexe.

**Tableau (III.1)** : Longueurs de liaison (en Å) et angles de liaison (en °) optimisés et expérimentaux sélectionnés des complexes étudiés avec des WBI calculés avec B3LYP.

**Tableau (III-2)** : Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) du premier état excité triplet T1 des complexes Pd-1 calculées avec UDFT et TD-DFT.

**Tableau (III-3)** : Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) du premier état excité triplet T1 du complexe **Pt-1** calculé avec UDFT et TD-DFT.

**Tableau (III-4)** : Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) du premier état excité triplet T1 du complexe Pd-2 calculé avec UDFT et TD-DFT.

**Tableau (III-5)** : Longueurs d'onde de phosphorescence calculées et expérimentales ( $\lambda_{\max}$ ) des complexes étudiés.

## **Liste des abréviations :**

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

### **Introduction générale :**

Ces dernières années, les complexes métalliques de deuxième et troisième rangées ont attiré l'attention des chimistes et des physiciens, en particulier les complexes de métaux de transition à hautes propriétés luminescentes en raison de leurs applications dans différents domaines tels que le photovoltaïque, la photocatalyse, la biologie et principalement en tant que diodes électroluminescentes organiques. (OLED) [1]. Les complexes cyclométallés ont été largement étudiés afin d'obtenir une efficacité de luminescence élevée [2]. Plusieurs combinaisons métal-ligand ont été testées pour améliorer les rendements d'émission lumineuse des OLED dans différentes couleurs d'émission (vert, bleu, rouge...) [3]. La combinaison la plus étudiée est composée d'un des métaux : iridium, ruthénium ou platine et d'une variété de ligands cyclométallisés (C<sup>N</sup>) tels que la phénylpyridine, le picolinate ou les ligands à base de schiff [4]. 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 [5]. Aussi, 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 vibrationnelle à la transition électronique [6]. SM. Borisov et al ont étudié la phosphorescence des complexes de platine (II) et de palladium (II) avec des ligands de base de Schiff [7]. Ils ont synthétisé et caractérisé trois complexes : 2,3-bis[(4-diéthylamino-2-hydroxybenzylidène)-amino]but-2-enedinitrile (Pd-1), 2,3-bis[(4-diéthylamino-2-hydroxybenzylidène)-amino]but-2-enedinitrile (Pt-1) et 2,3-bis(3,3,9,9-tétraméthyl-2-hydroxyjulolidine)but-2-enedinitrile (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 la région 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 dépendant 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<sub>0</sub>) et du

premier état triplet excité (T1) des trois complexes. Les transitions électroniques impliquées dans les bandes observées des spectres d'absorption ont été déterminées. Les spectres de phosphorescence ont été simulés en tenant compte des contributions vibroniques à la transition T1-S0.

# *CHAPITRE I*

---

*Généralités sur la spectroscopie*

**I. Introduction :**

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

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

**Définition :**

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

**I.1 Interaction rayonnement-matière :**

**I.1.1 Le rayonnement électromagnétique :**

Le rayonnement électromagnétique dont la lumière, est une forme d'énergie constituée d'ondes c'est à dire de phénomènes vibratoires caractérisés par :

- Une vitesse de propagation ( $c = 3. 108m. s^{-1}$ ).
- Une fréquence de vibration  $\nu$  (Hz).
- La longueur d'onde  $\lambda$  (m).

Donc ces 3 dimensions sont liées par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (I - 1)$$

Le rayonnement électromagnétique divisé en plusieurs régions depuis les ondes radios basses d'énergies jusqu'au des rayons  $\gamma$  (hautes d'énergies).

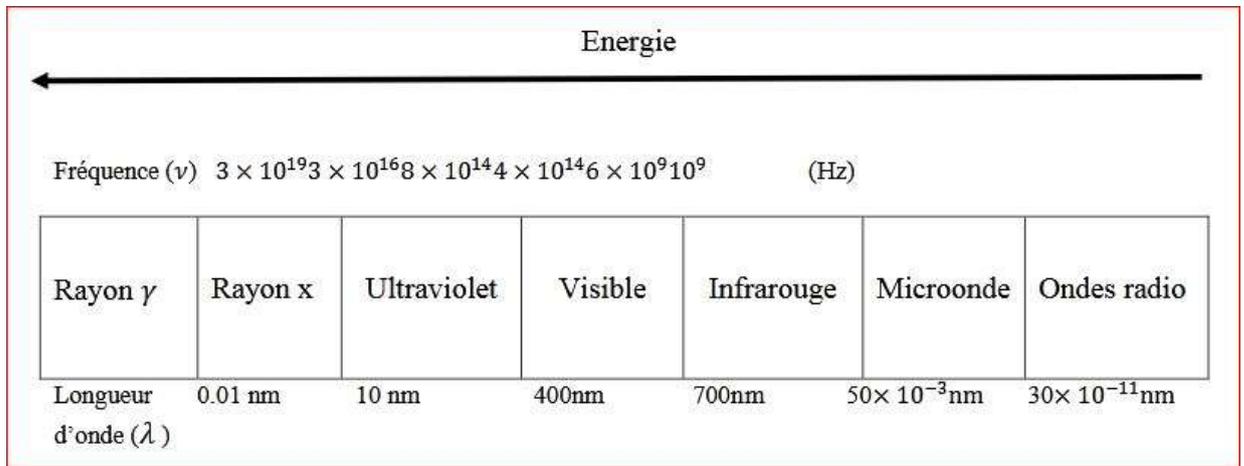
Sachant que l'énergie des spectres électromagnétiques est donnée par :

$$E = h\nu \quad (I - 2)$$

Avec :

$E$  : Energie en joule.

$h$ : Constante de Planck (6.624. 10<sup>-34</sup> joule. second).



**Figure( I.1) : spectre électromagnétique**

**I.1.2 Processus fondamentaux de l'interaction rayonnement-matière :**

Selon Max Planck, les échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne peuvent s'effectuer que par un quanta sous la forme suivante :

$$\Delta E = h\nu \quad (I - 3)$$

Avec :

$\Delta E$  : La différence d'énergie d'une transition (joule).

Quatre processus sont à la base des phénomènes en spectroscopie qui sont l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée et la diffusion.

$$\Delta E = |E_f - E_i| \quad (I - 4)$$

Avec :

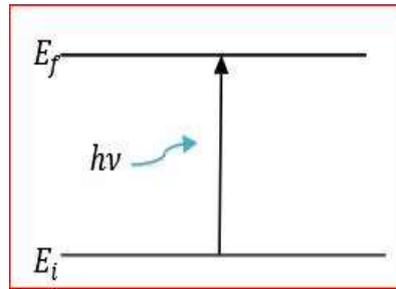
$E_i$ : Energie initiale de transition.

$E_f$ : Energie finale de transition.

➤ **Absorption :**

Si un faisceau lumineux traverse un milieu, et si la fréquence du rayonnement est telle que l'énergie véhiculée par l'onde correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux de ce milieu, alors il pourra avoir absorption des photons de la fréquence correspondante par l'échantillon, qui sera donc porté à un état excité. D'après la loi de

Bohr qui une condition nécessaire mais non suffisante le système passe du niveau d'énergie  $E_i$  au niveau  $E_f$  :



**Figure ( I .2) :** Schéma illustre le processus d'absorption.

La loi de Bohr :

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (I - 5)$$

Avec:  $E_f > E_i$

Les spectroscopistes utilisent en général, le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  en  $cm^{-1}$  :

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (I - 6)$$

Avec  $\bar{\nu}$ : Le nombre d'onde en  $cm^{-1}$  .

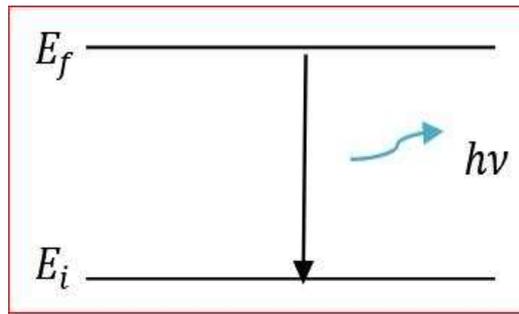
➤ **L'émission :**

Tout corps, à température donnée, en équilibre thermique avec son environnement, émet un rayonnement. La condition d'équilibre thermique impose que, pour chaque radiation de longueur d'onde donnée, le rapport de l'énergie de l'onde émise à l'énergie de l'onde absorbée est le même pour les corps. La valeur de ce rapport peut varier en fonction de la température, mais à une température donnée ce rapport est constant. On distingue deux types d'émission :

• **Emission spontanée :**

Lorsqu'un niveau d'énergie  $E_f$  peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur  $E_i$  tel que :

$$\Delta E = |E_i - E_f| = h\nu \quad (I - 7)$$

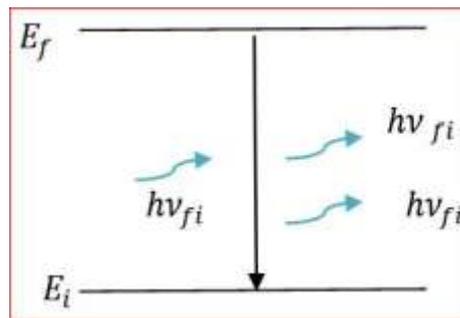


**Figure (I . 3) :** Schéma illustre le processus d'émission spontanée.

- **Emission stimulée :**

Si l'atome peut rester suffisamment longtemps dans le niveau  $E_f$  (niveau métastable), la désexcitation de l'atome peut être déclenchée par un photon dont l'énergie qui correspond à la transition électronique d'énergie  $E_i - E_f$  :

$$h\nu = |E_i - E_f| \quad (I - 8)$$



**Figure (I .4) :** Schéma illustre le processus d'émission stimulée.

Il ya alors désexcitation de l'atome avec production d'un autre photon d'énergie  $h\nu$ . On obtient alors deux photons identiques, de même fréquence, de même direction et dont les vibrations correspondantes sont en phase et la lumière est cohérente.

- **Diffusion :**

Lorsqu'on soumet un milieu (solide, liquide, gaz) à une onde électromagnétique monochromatique, ce dernier est porté à un niveau énergétique virtuel.

Ensuite, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace, avec un maximum d'intensité dans les

directions perpendiculaires au faisceau incident.

On distingue deux types de diffusion :

- **Diffusion Rayleigh :**

C'est une diffusion élastique qui conserve la fréquence de l'onde incidente ( $\nu_0 = \nu_d$ ).

Avec :

$\nu_0$ : La fréquence de photon incident (Hz).

$\nu_d$ : La fréquence de l'onde diffusée (Hz).

- **Diffusion Raman :**

Lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, qui passe d'un état  $E_i$  à un état  $E_f$ , le choc est dit inélastique.

## **I-2 L'énergie moléculaire :**

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiés.

Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} \quad (I - 9)$$

Les ordres de grandeurs sont très différents :

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (I - 10)$$

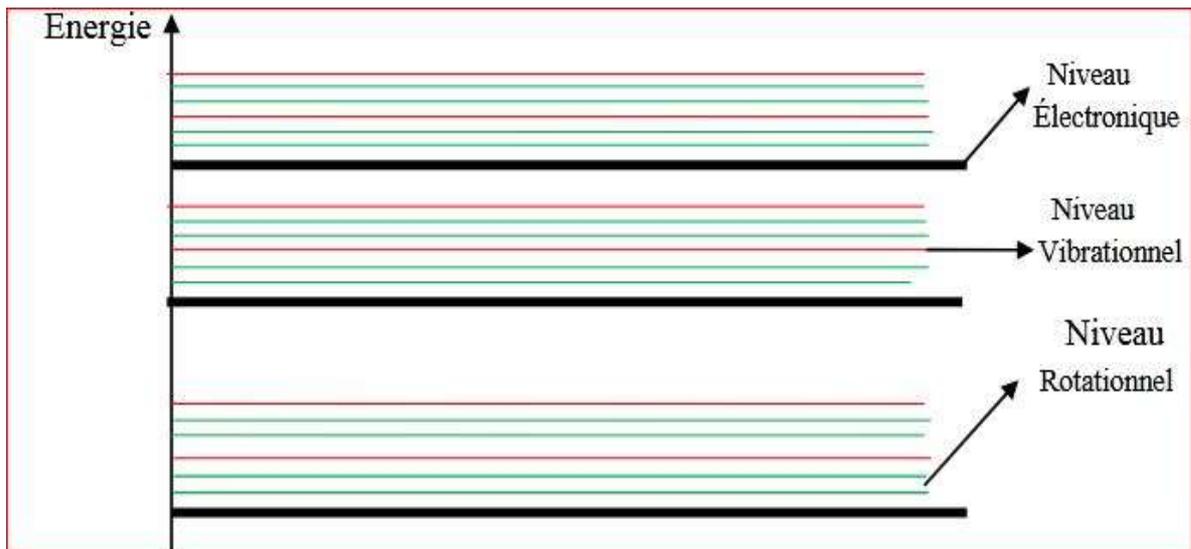
Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont présentés par un diagramme dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal et caractérisé par un ensemble de nombres quantiques  $n$ ,  $v$  et  $J$  (voir figure 5).

Avec :

$n$  : Nombre quantique électronique.

$v$  : Nombre quantique vibrationnelle.

$J$  : Nombre quantique rotationnelle.



**Figure(I. 5) : Le diagramme d'énergie.**

Les atomes ou les molécules peuvent se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états et leur nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la population notée  $N$ .

**I.2.1 Population des niveaux d'énergie :**

La thermodynamique montre que la valeur de l'énergie d'un système de molécules répartie parmi les individus moléculaires dépend du poids moléculaire, de la température, du volume moléculaire, des distances internucléaires, des mouvements moléculaires et des forces intermoléculaires .

La loi statistique de distribution de Maxwell-Boltzmann montre que, dans une enceinte à la température  $T$ , la répartition des molécules, sur leurs divers niveaux d'énergie à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{N_i}{N_0} = \left( \frac{g_i}{g_0} \right) e^{\frac{-(E_i - E_0)}{KT}} \quad (I - 11)$$

Avec :

$N_i$ : Nombre de molécules dans le niveau d'énergie  $E_i$ .

$N_0$ : Nombre de molécules dans le niveau d'énergie  $E_0$ .

$K$  : Constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Joule/K).

$T$  : Température en kelvin.

$g_i, g_0$  : Les facteurs de dégénérescence des niveaux  $i$  et  $0$  respectivement.

- $g_i=1 \Rightarrow$  pour la vibration.
- $g_0=(2J+1) \Rightarrow$  pour la rotation.

En utilisant cette relation, on montre que dans la plupart des cas, à la température ordinaire :

- Plusieurs niveaux de rotation sont peuplés ;
- Peu de niveaux excités de vibration ont une population appréciable ;
- Toutes les molécules sont dans l'état fondamental électronique ;

### **I.3 Les différentes méthodes spectroscopiques :**

Les spectroscopies s'intéressent à l'ensemble des sauts d'énergie possible prévue par nos connaissances sur la quantification des énergies atomiques et moléculaires. Ces sauts couvrent une très grande gamme d'énergie sur l'étendue du spectre électromagnétique. Il existe un grand nombre de spectroscopies différentes, caractérisées par le domaine de longueur d'onde utilisée et donc par les effets du rayonnement utilisé sur le matériau étudié.

#### **I.3.1 Les spectroscopies électroniques (Ultraviolet et Visible) :**

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie.

Les spectres dépendent essentiellement de la structure électronique des couches externes. Cette région est concernée par divers types de spectroscopies atomiques et moléculaires.

##### **I.3.1.a Spectroscopies atomiques :**

Les spectres de particules atomiques analysées par un spectroscopie permettent de caractériser l'espace en présence à l'aide des raies caractéristiques.

##### **I.3.1.b Spectroscopies moléculaires :**

On distingue les spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence UV-visible. Elles permettent l'étude qualitative et quantitative de certains composés moléculaires

##### **I.3.1.c Domaines spectrales :**

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

- L'ultraviolet :  $200 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$  ( $50000-25000 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Le visible :  $400 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$  ( $25000-12500 \text{ cm}^{-1}$ )

**tableau (I.1)** : présente les domaines spectrales.

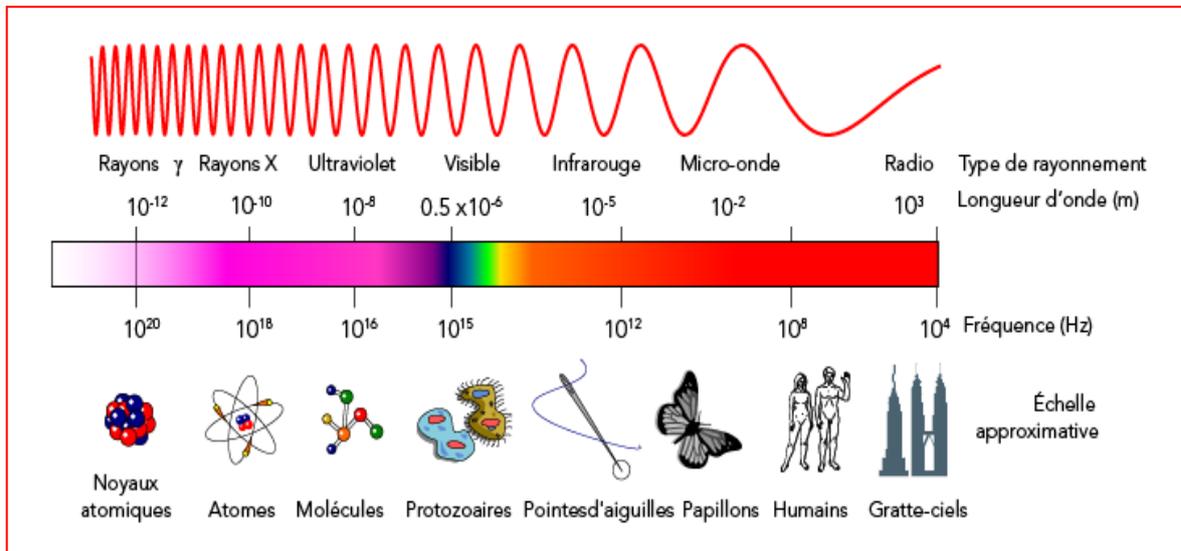
Proche IR	1000 nm
Rouge	700 nm
Orange	620 nm
Vert	530 nm
Bleu	470 nm
Violet	420 nm
Proche UV	400-200 nm

Dans le visible et le proche IR, l'optique et les cuves contenant l'échantillon peuvent être en verre ordinaire, voire en polystyrène pour ces dernières. En revanche, dans l'UV, seul le verre de silice pure est suffisamment transparent. Dans l'UV lointain, à partir de 200 nm, le dioxygène absorbe, et l'on peut enregistrer des spectres jusqu'à 180 nm environ à condition de se placer en atmosphère de diazote pur.

Au-delà, il faut opérer sous pression réduite et on parle de la région « UV du vide ».

#### **I.3.1.d Spectre électromagnétique :**

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



**Figure (I. 6) : spectre électromagnétique .**

### **I.3.2 Les spectroscopies vibrationnelles (IR) :**

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Heshel.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

#### **I.3.2.a Domaine spectrale :**

Le domaine infrarouge s'étend de 0.8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- Le proche infrarouge (0.8 à 2.5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Le moyen infrarouge (2.5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **I.4 présentation d'un spectre :**

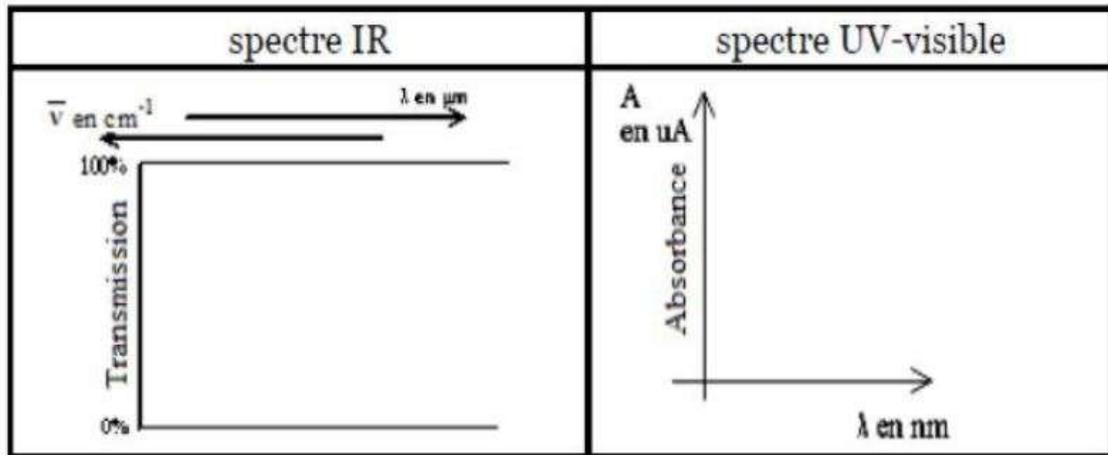
#### **I.4.1 Les abscisses :**

On porte :

- soit la longueur d'onde  $\lambda$  en cm pour le domaine micro-onde, en  $\mu\text{m}$  pour l'IR et en nm pour l'UV-visible.
- soit le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  quel que soit le domaine concerné.

**I.4.2 Les ordonnées :**

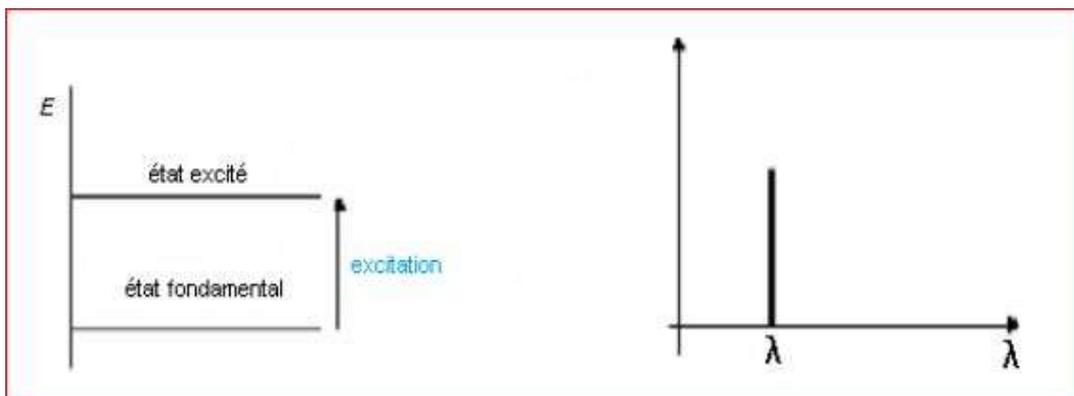
En absorption deux grandeurs peuvent être utilisées : la transmission et l'absorbance.



**Figure (I .7) :** les ordonnées de spectre.

**I.4.3 Spectres de raies :**

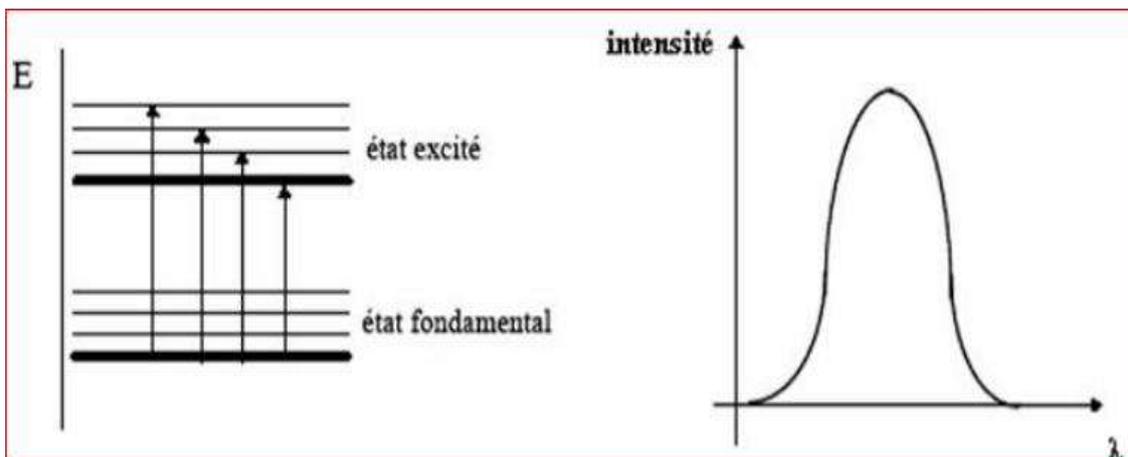
Dans un atome, une variation de l'énergie électronique donne naissance à une seule raie spectrale. La position de chaque raie correspond à une radiation monochromatique.



**Figure (I .8) :** spectre de raie.

**I.4.4 Spectres de bandes :**

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

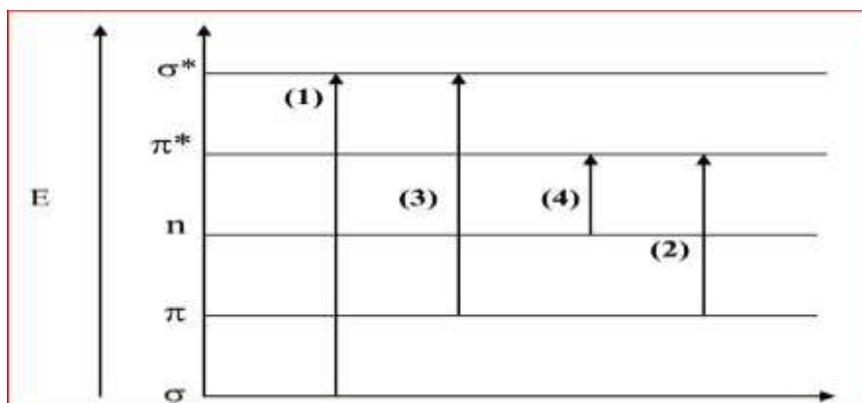


**Figure (I.9) :** spectre de bandes.

**I.5 transitions électroniques :**

Lorsqu'un composé organique absorbe un rayonnement lumineux dans le domaine UV et visible, les électrons situés dans les orbitales ( $n$ ) et ( $\sigma$ ) passent de l'état stationnaire à un état énergétique plus élevé (Figure 11) . Les différents types de transitions électroniques dans ce domaine sont :

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



**Figure (I.10) :** Différentes transitions électroniques et les niveaux d'énergie

- **Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$** : elle correspond au passage d'un électron d'une orbital moléculaire (OM) liante à un OM antiliante . domaine spectral :UV lointain vers 130 nm.

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

- **Transition  $n \rightarrow \sigma^*$**  : Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl...) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogènes.

Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV ( domaine spectral de l'ordre de 180 nm ).

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

- **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  $n \rightarrow \pi^*$**  : Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante  $\pi^*$ . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé.

- **Transition  $d \rightarrow d$**  : Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau  $t_{2g}$  au niveau  $e_g$  pour une géométrie octaédrique). On parle de transition d-d. Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à 100  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand. En effet, les principaux états excités de nos complexes sont des états excités à transfert de charge. Les transferts de charge se font généralement du métal vers le ligand ou du ligand vers un autre ligand. Il peut également se former d'autres états excités, centrés sur le ligand ou encore centrés sur le métal.

## **I.6 complexe de métaux de transition :**

### **I.6.1 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.

### **I.6.2 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 .

### **I.6.3 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) .

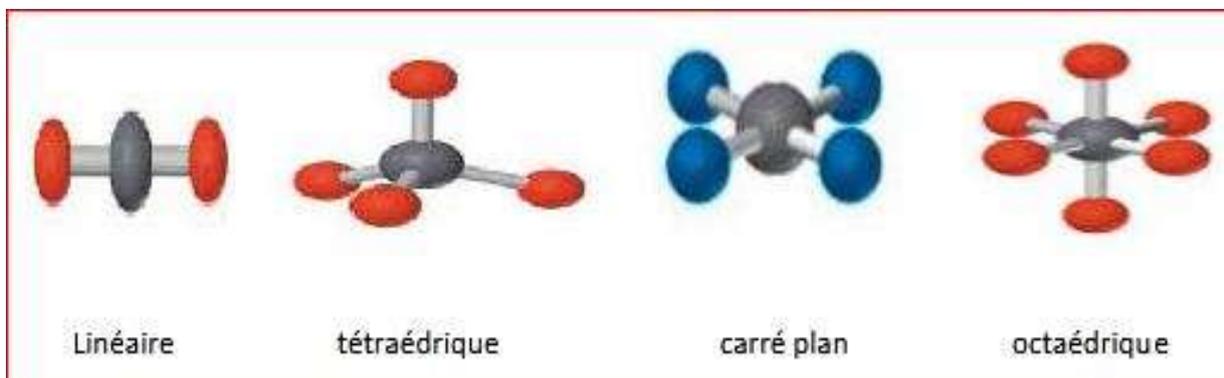
#### **I.6.3.a Théorie de la liaison de valence (Pauling) :**

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction cotre 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 (a+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)dx ns2 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 (12). 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 (I.2)** : présente les différentes types de complexe.

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



**Figure (I .11)** : la forme géométrique .

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.

### I.6.4 Classification des ligands (L,X) :

La distinction principale est liée 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.

#### **I.6.4 .a 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.

#### **I.6.4 .b 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.

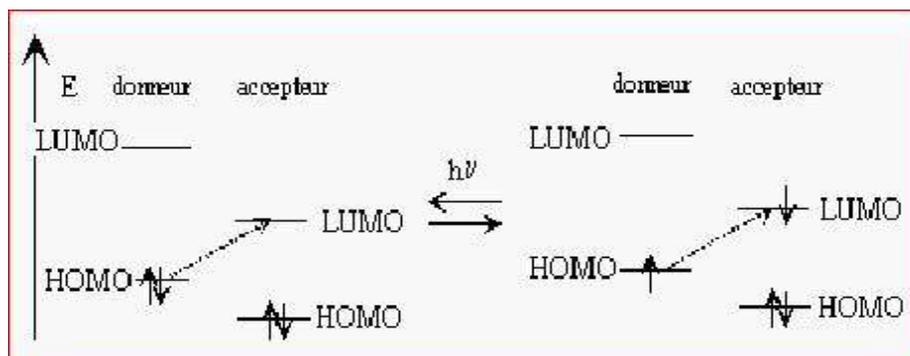
#### **I.6.5 Donneur-accepteur :**

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. Desrioux et Steiner ont classé les liaisons hydrogène en trois catégories :

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

Les liaisons hydrogène fortes : 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 :  $O-H\cdots\bar{O}$ ,  $+O-H\cdots O$ ,  $+N-H\cdots N$  ou bien  $N-H\cdots N^-$ . On les considère des fois comme étant des liaisons ioniques.

Les liaisons hydrogène modérées : 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  $O-H\cdots O$ , pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles. Les liaisons hydrogène faibles : 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  $\pi$  comme dans un cycle aromatique. Figure (13).



**Figure (I .12) :** 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 pour une telle transition est en général très grande.

# ***CHAPITRE II***

## ***Méthodologie***

## II -1 Introduction:

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

## II -2 Equation de Schrödinger :

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

$$H\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (II - 1)$$

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

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

$$H_{TOT}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = T_{el}(\mathbf{r}) + T_N(\mathbf{R}) + V_{el-el}(\mathbf{r}) + V_{N-N}(\mathbf{R}) + V_{el-N}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (II - 2)$$

Avec :

$$T_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 \quad ; \text{est l'énergie cinétique des électrons .}$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N} \quad ; \text{est l'énergie cinétique des noyaux .}$$

$$V_{N-N} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{e^2 Z_N Z_{N'}}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N'}|} \quad ; \text{est l'énergie potentielle l'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{el-el} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad ; \text{est l'énergie potentielle l'interaction entre les électrons.}$$

$V_{el-N} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|R_N - r_i|}$  ; est l'énergie potentielle l'interaction (électrons- noyaux).

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

### II-3: Les Approximations Fondamentales :

#### II-3-1 Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II-1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. On peut faire une conformation  $R$  donnée des noyaux, seule la participation électronique  $\varepsilon(R)$  à l'énergie totale  $E$  est important pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_R(\mathbf{r}) \cdot \Phi(\mathbf{R}) \quad (\text{II-3})$$

Où

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

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

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

En écrivant l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2M_K} \Delta_{R_K}^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k Z_L}{R_{KL}} - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \Delta_K^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II-4})$$

Où

$V(r, R)$  est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique  $H_e(r; R)$  de la forme :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \Delta_{R_K}^2 + V(r, R) \quad (\text{II} - 5)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (II-3) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{II} - 6)$$

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

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{K=1}^N \sum_{L>K}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (\text{II} - 7)$$

Cette dernière équation représente l'énergie de Born-Oppenheimer du système en fonction des positions  $R$  des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que Les mouvements des noyaux (vibration/rotation) sont bien plus lents que ceux des électrons et peuvent donc être traités indépendamment. De même les mouvements de rotation sont bien plus que ceux de vibration. On peut également les découpler pour résoudre l'équation de Schrödinger et l'énergie totale de la molécule où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (II-6) :

$$\left[ -\frac{1}{2M_K} \sum_{K=1}^N \Delta_{R_K}^2 + U(R) \right] \Theta(R) = E_N \Theta(R) \quad (\text{II} - 8)$$

$U(R)$  présente le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations  $R$  des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée " Surface de Born-Oppenheimer (BO) ". Il s'agira d'une

fonction à  $3N-6$  variables ( $3N-5$  pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. La détermination de  $U(\mathbf{R})$  et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés, telles que le moment dipolaire, la polarisabilité,..... etc. Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules

$$H_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{K=1}^{2n} \Delta_{R_K}^2 - \sum_{K=1}^{2n} \sum_{L=1}^N \frac{Z_L}{r_{KL}} + \sum_{K=1}^{2n} \sum_{L>K}^{N2n} \frac{1}{r_{KL}} \quad (II - 9)$$

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

### II-3-2 approximation spin-orbital :

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

$$\Psi_e = \theta_1(\mathbf{r}_1)\theta_2(\mathbf{r}_2) \dots \dots \dots \theta_n(\mathbf{r}_n) \quad (II - 10)$$

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

La fonction d'onde développée dans l'équation (II-10) n'a cependant pas de terme décrivant le spin, car celui-ci est absent dans l'expression de l'hamiltonien électronique.

Donc pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit être introduite, celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Dans le cadre de

l'approximation orbitalaire, un électron est représenté par une fonction d'onde spin-

orbitale  $\Phi(\mathbf{r})$ , produit d'une fonction d'onde spatiale  $X(\mathbf{r})$  et d'une fonction d'onde de spin  $\sigma(s)$ .

$$\phi(\mathbf{r}, s) = x(\mathbf{r})\sigma(s) \quad (\text{II-11})$$

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

La fonction d'onde ainsi obtenu (II-11) ne satisfait plus le principe d'exclusion de Pauli, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons; cette fonction doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées (spatiales  $\mathbf{r}$  et de spin  $s$ ) de deux électrons quelconques.

### II-3-3 Approximation de Hartree :

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

$$H = a_0 + \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II-12})$$

Où  $h$  est le Hamiltonien mono-électronique.

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

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots x_N) = | \varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N) | \quad (\text{II-13})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de

cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique . Elle a quatre conséquences importantes :

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

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

**II-3-4 Approximation de Hartree-Fock :**

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des Approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree considère que le mouvement des électrons est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule évoluant dans le champ de M noyaux et celui généré par les autres N-1 électrons. La fonction d'onde à N électrons  $\Psi (r_1, r_2, \dots, r_N)$  est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron  $\psi_i (r_i)$ :

$$\Psi (r_1 r_2, \dots \dots r_N) = \Psi_1 (r_1) \Psi_2 (r_2), \dots \dots \dots \Psi_N (r_N) \quad (\text{II-14})$$

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

$$\delta \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad (\text{II-15})$$

Chaque fonction d'onde à une p articule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un Électron :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \Psi_i (r) = \epsilon_i \Psi_i (r) \quad (\text{II-16})$$

Où  $V_{ext}$  est le potentiel du aux noyaux et  $\Phi$  le champ moyen représentant l'interaction Coulombienne .Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le Mouvement des électrons est supposé non corrélé. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_e$ -edu système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération.

### **II-3-5 Approximation (LCAO) et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :**

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

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (\text{II-17})$$

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

$$FC = SC\varepsilon \quad (\text{II-18})$$

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

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} F \phi_{\nu} d\tau \quad (\text{II-19})$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} d\tau \quad (\text{II-20})$$

L'équation (II-17) est résolue d'une manière analogue à celle utilisée dans les équations HF. Un premier essai est fait en prenant une valeur pour les coefficients. La matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisées pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

### **II-4 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):**

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si

celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

### II-4-1 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

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

### **II-4-2 La Densité Electronique :**

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

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

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

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

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

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

### **II-4-3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

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

#### **II-4-3-a Théorème 1:**

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien  $H_{el}$  (éq II-4), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation

de la fonctionnelle  $E[\psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  fixe complètement l'hamiltonien  $H_{el}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il maintenant si nous considérons le point de vue électronique ? Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{ext}(r)$  est en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(r)$ . Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(r)$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons ( $N$ ), des positions ( $R_\alpha$ ) et des charges nucléaires ( $Z_\alpha$ ), par ajout de la densité électronique ( $\rho$ ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde ( $\psi_{fond}$ ) et à l'énergie ( $E_{fond}$ ) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \text{ (et autre propriétés)} \quad (\text{II-22})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ ,  $E=E[\rho]$  que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système ( $N, V_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \\ E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] + V_{el-noy}[\rho(r)] \\ F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{el}[\rho]$ , l'énergie

cinétique électronique et  $V_{\text{él-él}}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues. Par contre, nous pouvons extraire de  $V_{\text{él-él}}$  la partie classique, énergie de Hartree  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$

$$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-24})$$

### II-4-3-b Théorème 2:

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  et associée à un potentiel extérieur  $v_{\text{ext}}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{\text{fond}}]$ .

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité,  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde,  $E[\psi]$ . d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{\text{test}} | H | \psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \psi_{\text{fond}} | H | \psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{II-25})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $v_{\text{ext}}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

## II-4-4 Equations de Kohn-Sham : Approche orbitale

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique  $F_{HK}$ , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ( $T_{el}$  et  $V_{el-el}$ ) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement, leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(r)$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons ( $\psi$ ) à N fonctions d'ondes à un électron ( $\varphi_i$ ).
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\varphi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule définie par  $r$ .
- L'énergie cinétique ( $T_{el}$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{el-el}$ ) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique ( $T_{el}^{ind}$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ( $V_{el-el}^{cla}$ ) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été

regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$ .

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$E_{xc} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}} \quad (\text{II-26})$$

- Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{\text{él}}[\rho]$  et  $V_{\text{él-él}}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho]$  et  $V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit  $E_{xc}$ . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel ( $v_{\text{ext}}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{\text{él}}^{\text{ind}}$ ) avec un terme dépendant du potentiel effectif.
- Ce potentiel effectif ( $v_{\text{eff}}$ ) contient le potentiel externe ( $v_{\text{ext}}$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation ( $v_{xc}$ ) défini comme :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{II} - 27)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow v_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 28)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\theta_i$  :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) \rightarrow \left( \frac{-1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \theta_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \theta_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II} - 29)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\theta_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\theta_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II} - 30)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente.

#### **II-4-5 Traitement de l'échange et de la corrélation :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

#### **II-4-6 Différents types de fonctionnelles :**

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

#### **II-4-7 –a Approximation de la densité locale (LDA) :**

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

L'approximation **LDA** consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée  $r_1$ .

Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié, alors on suppose qu'elle est localement uniforme. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II} - 31)$$

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

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

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

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II} - 32)$$

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

$$\epsilon_x^S \rho(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{II} - 33)$$

La partie corrélation  $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$  ne peut pas être exprimée exacte . L'approximation de ce terme établie par *Vosko, Wilket Nussair* (VWN) a obtenu plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par *Ceperlyet Alder*. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de *Zungeret Freeman* , ainsi que ceux de *Moruzzi & al* . Il existe à présent d'excellents ouvrages sur le sujet (*Lundavist et*

March, Callawayet March , Dreizleret Provincia, Parret Yang).En particulier, l'approximation **LDA** est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés.

**II-4-7-b Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :**

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}^{GEA}(\rho(r))\rho(r)dr + \int C_{xc}(\rho(r)) \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} dr + \dots \quad (\text{II} - 34)$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (**GEA** ou *Gradient Expansion Approximation* en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a étémodifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alorsl'approximation du gradient généralisé (**GGA** ou *Generalized Gradient Approximation* en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (\text{II} - 35)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = E_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho; \nabla\rho) \quad (\text{II} - 36)$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = E_x^{LDA} - \int F(S(r))\rho^{4/3}(r)dr \quad (\text{II} - 37)$$

où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$S(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (\text{II} - 38)$$

Nous pouvons ainsi citer les fonctions de Becke (B88) , celle de Perdew (PW86) et celle de Handy et Cohen (OPTX) .

- **B88 :**

La fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \times \sinh^{-1}(s)} \quad \text{avec } \beta = 0.0042u.a \quad (\text{II} - 39)$$

$\beta$  est un paramètre empirique déterminé par une analyse des moindres carrés des énergies d'échange des six atomes de gaz rares (de He à Rn).

La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) provient d'une modification de cette fonctionnelle pour qu'elle satisfasse à certaines conditions de mise à l'échelle.

- **PW86 :**

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange-corrélation autour de sa forme LSDA.

$$F^{PW86}(s) = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{1/15} \quad \text{avec } p = (24\pi^2)^{1/3} \quad (\text{II} - 40)$$

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) est une modification de cette fonctionnelle. Il est intéressant de remarquer que ni PW86, ni PBE ne contiennent de paramètres empiriques.

- **OPTX :**

Cette fonctionnelle est une amélioration de la fonctionnelle d'échange de Becke dans la quelle les auteurs ont non seulement optimisé le facteur d'amélioration F (*enhancement*

*factor* en anglais) mais aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA obtenant ainsi :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = 1.051 \times E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(r))\rho^{4/3}(r)dr \quad (\text{II} - 41)$$

$$\text{avec } F^{OPTX}(s) = 1.43169 \left( \frac{\gamma s^2}{1 + \gamma s^2} \right)^2 \quad \text{avec } \gamma = 0.006 \quad (\text{II} - 42)$$

Les trois coefficients ont été obtenus en reproduisant l'énergie Hartree-Fock de l'état fondamental des 18 premiers atomes (H-Ar).

#### **II-4-8 Les Fonctionnelles hybrides :**

La B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle introduite en 1993 par Axel Becke<sup>1</sup>, utilisé au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La caractéristique de ces fonctionnelles est d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock (HF) dépendante.

Les fonctionnelles hybrides visent à corriger l'erreur de self-interaction (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. Ces deux dernières conduisent à une délocalisation électronique trop importante, La construction des fonctionnelles hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange ( $E_x$ ) est plus importante que celle de corrélation ( $E_c$ ), avec :  $E_c \approx 10 \% E_x$  (l'énergie d'échange corrélation,  $E_{xc}$ , est égale à  $E_x + E_c$ ).

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

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_x^{HF} + E_c^{DFT}) \quad (\text{II} - 43)$$

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

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

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exact} - E_z^{LSDA}) + a_z \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (II - 44)$$

Dans cette expression :

$E_{xc}^{LSDA}$  est l'approximation de densité de spin locale (LSDA) dont la partie de corrélacion est celle proposée par J.P. Perdew et Y. Wang.

$E_x^{exact}$  l'énergie d'échange exact.

$E_x^{B88}$  La correction de gradient pour l'échange à la LSDA proposée par A. Becke en 1988.

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

Les paramètres  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_z$  ont ajustés sur la base  $G_1$  par une méthode des moindres Carrés. Leurs valeurs sont, respectivement de 0,20, 0,72 et 0,81. Cette fonctionnelle hybride nommée B3PW91, permet d'améliorer les résultats obtenus dans le test  $G_2$  par rapport à la fonctionnelle hybride HH.

## II-5 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD- DFT) :

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

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) = H \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) = \left( \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[\rho](\mathbf{r}, t) \right) \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}_i, t) \quad (II - 45)$$

$$\rho(\mathbf{r}_i, t) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (II - 46)$$

Comme pour les équations indépendantes du temps, le potentiel  $V_{eff}$  comprend le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et

le potentiel d'échange-corrélation, mais cette fois, ces grandeurs s'écrivent en fonction du temps :

$$V_{eff}(\mathbf{r}_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1, t)\rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1, t) \dots \dots \quad (II - 47)$$

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

$$\partial\rho(\mathbf{r}_1, \omega) = \int \mathbf{x}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \partial V_{ext}(\mathbf{r}_2, \omega) d\mathbf{r}_2 \dots \dots \quad (II - 48)$$

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

$$x_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{ij} (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j^*(\mathbf{r}_i)\varphi_i(\mathbf{r}_2)\varphi_j^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (II - 49)$$

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

- le terme de coulomb :

$$\int \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_1, \omega)\partial\rho(\mathbf{r}_2, \omega)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (II - 50)$$

- le terme externe :

$$\partial V_{ext} = (\mathbf{r}_1, \omega) \quad (II - 51)$$

- le terme d'échange-corrélation :

$$\partial V_{xc} = (II - 51)$$

Tel que :

$$\partial \rho_{eff} = \int \frac{\partial \rho(r_1, \omega) \partial \rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + (\partial V_{ext} + \partial V_{xc})(r_1, \omega) \quad (II - 52)$$

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

$$\partial V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \partial \rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (II - 53)$$

$$f_{xc} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} (\rho \epsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (II - 54)$$

$\epsilon_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

# ***CHAPITRE III***

***Résultats et discussions***

**III-1 Détails de calcul :**

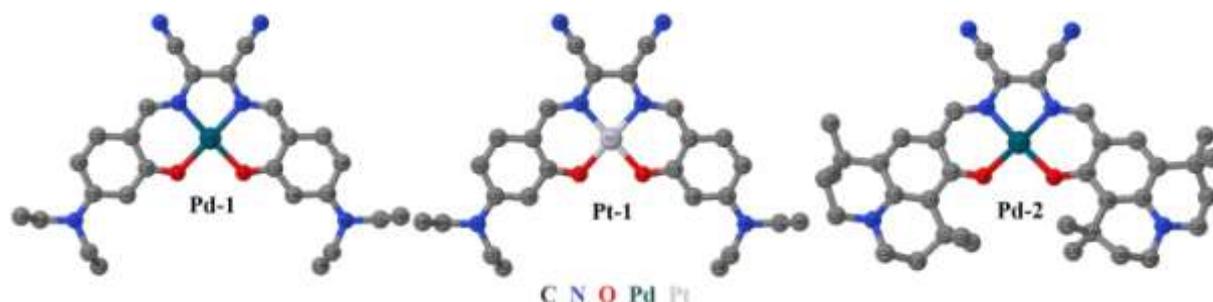
Les géométries de l'état fondamental (GS) S0 des complexes étudiés ont été totalement optimisées dans le toluène au niveau DFT avec le B3LYP fonctionnel [31, 32] en utilisant l'ensemble de base 6-31G(d,p) [33-35] pour décrire l'électron de tous les atomes non métalliques (C, N, O et H) et le pseudopotentiel de base combiné Lanl2DZ [36, 37] augmenté de la fonction de polarisation f pour décrire la valence et les électrons internes des métaux. Les effets du solvant (toluène,  $\epsilon=2,374$ ) ont été pris en compte à l'aide du modèle du continuum polarisable (PCM) [38, 39]. Les indices de liaison de Wiberg (WBI) [40] ont été calculés pour déterminer l'ordre des liaisons métal-ligand sur la base de l'analyse des liaisons naturelles [41-44]. Les états singulets excités les plus bas ont été analysés à l'aide de la méthode TD-DFT en termes de transitions orbitales naturelles (NTO) [45]. Les effets de couplage spin-orbite n'ont pas été pris en compte dans les calculs. Les spectres UV-visible ont été simulés avec une fonction gaussienne (FWHM = 0,40 eV) à l'aide du programme Gabedit [46]. Les géométries des premiers états excités triplet T1 des complexes étudiés ont été optimisées par DFT sans restriction (UDFT) et TD-DFT dans le toluène avec les mêmes bases et fonctionnelles. Sur la base de géométries optimisées, des fréquences de vibration ont été calculées pour confirmer les natures des points fixes comme un minimum global sur le PES. Les modes de vibration normaux ont été stockés pour être utilisés dans les calculs d'émissions. La longueur d'onde de phosphorescence (T1-S0) des complexes étudiés a été calculée verticalement et adiabatiquement avec différentes méthodes (voir ci-dessus) en tenant compte des corrections d'énergie vibrationnelle du point zéro (ZPVE). Pour simuler les spectres de phosphorescence, les contributions de la structure vibrationnelle à la transition électronique T1-S0 ont été étudiées à l'aide d'approches adiabatiques de Hessian (AH) et de décalage adiabatique (AS) selon l'approximation de Franck-Condon (FC). Les spectres d'émission à un photon des complexes étudiés ont été tracés et analysés à l'aide du programme VMS [47]. Les calculs DFT et TD-DFT ont été effectués par le progiciel Gaussian 09 [48] et les calculs WBI ont été effectués à l'aide du programme NBO [49] implémenté dans Gaussian. Nous avons utilisé Avogadro-1 [50] pour obtenir des orbitales isosurfaces et visualiser des structures géométriques.

### III-2 Structures géométriques de l'état fondamental :

Les paramètres structuraux sélectionnés des complexes **Pd-1**, **Pt-1** et **Pd-2** calculés avec B3LYP sont donnés dans le Tableau (III.1) , ainsi que les WBI des liaisons métal-ligand. Comme on peut le voir dans le Tableau 1, M-O<sub>2</sub> et M-O<sub>3</sub> 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<sub>s</sub> Figure (III.1) . Les paramètres structuraux 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 ~0,04 et ~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 (III.1) :** Longueurs de liaison (en Å) et angles de liaison (en °) optimisés et expérimentaux sélectionnés des complexes étudiés avec des WBI calculés avec B3LYP.

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



**Figure (III.1)** : Structures géométriques des complexes étudiés. Tous les atomes d'hydrogène ont été retirés pour plus de clarté.

### III-3 Étude de l'état excité triplet :

Les premiers états excités triplet T1 des deux complexes ont été optimisés au moyen des méthodes UDFT et TD-DFT (tableau III-2 pour Pd-1, tableau III-3 pour Pt-1, tableau III-4 pour Pd-2) et ont été vérifiés pour être un vrai minimum global. La superposition des structures S0 et T1 calculées montre que leurs paramètres géométriques ne diffèrent pas significativement (Figure III-2).

**Tableau (III-2)** : Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) du premier état excité triplet T1 des complexes Pd-1 calculées avec UDFT et TD-DFT. Les longueurs de liaison à l'état fondamental (S0) sont également données à titre de comparaison. Entre parenthèses la différence entre S0 et T1. Pour le complexe Pd-2, voir le tableau S1.

<b>Pd-1</b>			
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub> (UDFT)	T <sub>1</sub> (TD-DFT)
Autour des liaisons métalliques			
Pd-O2	2.014	2.013(0.002)	2.014(0.000)
Pd-O3	2.014	2.013(0.002)	2.014(0.000)
Pd-N4	1.994	2.006(0.012)	2.007(0.013)
Pd-N5	1.994	2.006(0.012)	2.007(0.013)
Autre liaisons			
C12-C14	1.386	1.463(0.077)	1.474(0.087)
N4-C12	1.389	1.364(0.025)	1.367(0.022)
N5-C14	1.389	1.364(0.025)	1.367(0.022)
C12-C25	1.426	1.409(0.017)	1.407(0.019)

C14-C26	1.426	1.409(0.017)	1.407(0.019)
C10-C15	1.401	1.409(0.008)	1.409(0.008)
C27-C28	1.401	1.409(0.008)	1.409(0.008)
N4-C28	1.328	1.335(0.007)	1.334(0.006)
N5-C10	1.328	1.335(0.007)	1.334(0.006)
N6-C25	1.165	1.171(0.006)	1.172(0.006)
N9-C26	1.165	1.171(0.006)	1.172(0.006)

**Tableau (III-3) :** Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) du premier état excité triplet T1 du complexe **Pt-1** calculé avec UDFT et TD-DFT. Les longueurs de liaison à l'état fondamental (S0) sont également données à titre de comparaison. Entre parenthèses la différence entre S0 et T1.

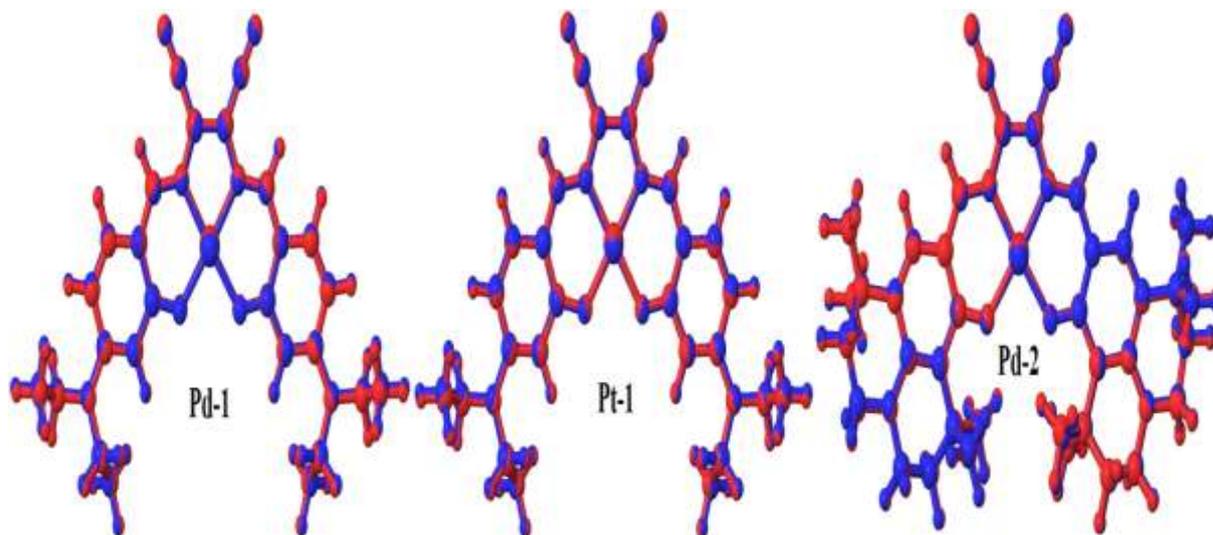
<b>Pt-1</b>			
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub> (UDFT)	T <sub>1</sub> (TD-DFT)
Autour des liaisons métalliques			
Pt-O2	1.996	1.993(0.003)	1.995(0.001)
Pt-O3	1.996	1.993(0.003)	1.995(0.001)
Pt-N4	1.967	1.971(0.003)	1.974(0.006)
Pt-N5	1.967	1.971(0.003)	1.974(0.006)
Autre liaisons			
C12-C14	1.388	1.445(0.057)	1.455(0.067)
N4-C12	1.391	1.369(0.022)	1.370(0.021)
N5-C14	1.391	1.369(0.022)	1.370(0.021)
C12-C25	1.421	1.408(0.013)	1.406(0.015)
C14-C26	1.421	1.408(0.013)	1.406(0.015)
N4-C28	1.332	1.343(0.012)	1.341(0.010)
N5-C10	1.332	1.343(0.012)	1.341(0.010)
C10-C15	1.400	1.407(0.007)	1.407(0.007)
C27-C28	1.400	1.407(0.007)	1.407(0.007)
N6-C25	1.403	1.411(0.008)	1.410(0.007)
N9-C26	1.403	1.411(0.008)	1.410(0.007)

**Tableau (III-4) :** Longueurs de liaison optimisées sélectionnées (en Å) du premier état excité triplet T1 du complexe Pd-2 calculé avec UDFT et TD-DFT. Les longueurs de liaison à l'état fondamental (S0) sont également données à titre de comparaison. Entre parenthèses la différence entre S0 et T1.

Pd-2			
	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub> (UDFT)	T <sub>1</sub> (TD-DFT)
Pd-O2	2.023	2.024(0.001)	2.026(0.003)
Pd-O3	2.023	2.024(0.001)	2.026(0.003)
Pd-O4	1.985	1.997(0.012)	1.998(0.013)
Pd-O5	1.985	1.997(0.012)	1.998(0.013)
C13-C16	1.387	1.459(0.071)	1.468(0.080)
C4-C13	1.388	1.367(0.021)	1.369(0.019)
C5-C16	1.388	1.367(0.021)	1.369(0.019)
C13-C51	1.425	1.409(0.017)	1.406(0.019)
C16-C52	1.425	1.409(0.017)	1.406(0.019)
C11-C17	1.400	1.411(0.011)	1.411(0.011)
C53-C54	1.400	1.411(0.011)	1.411(0.011)
N6-C51	1.165	1.171(0.006)	1.172(0.007)
N9-C52	1.165	1.171(0.006)	1.172(0.007)
C58-C60	1.420	1.425(0.005)	1.425(0.005)
C10-C19	1.420	1.425(0.005)	1.425(0.005)
C10-C14	1.427	1.423(0.004)	1.423(0.004)
C56-C58	1.427	1.423(0.004)	1.423(0.004)
C18-C20	1.362	1.366(0.004)	1.366(0.004)
C57-C61	1.362	1.366(0.004)	1.366(0.004)

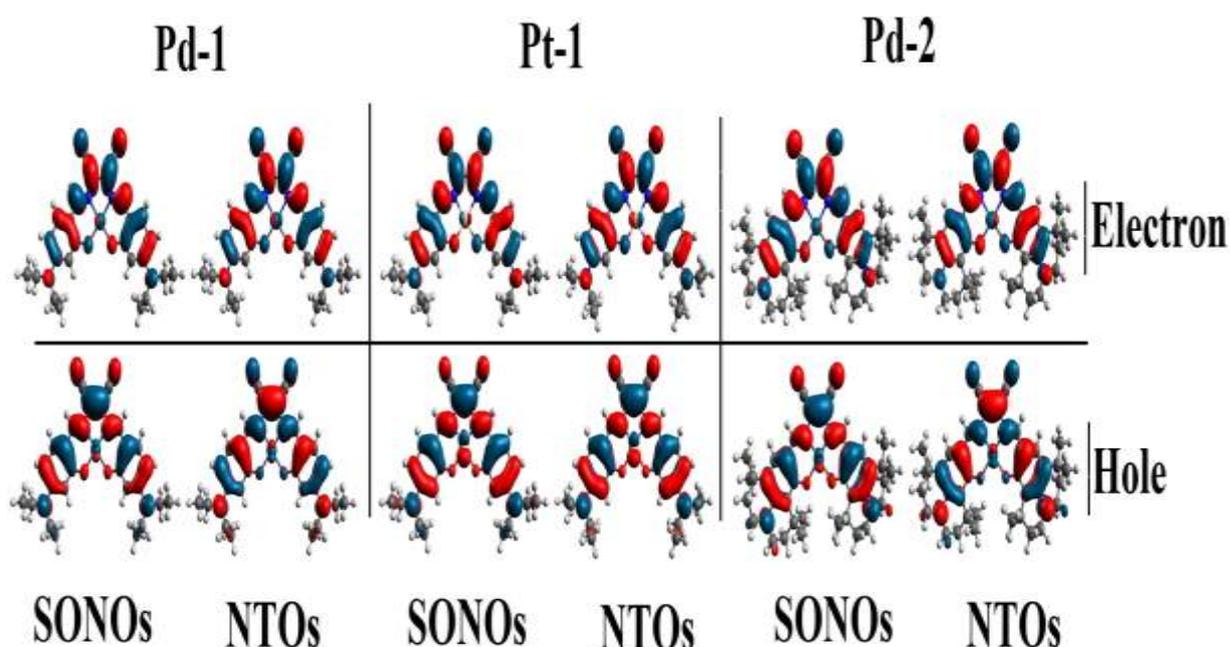
Autour du métal, les liaisons métal-O sont presque égales dans les géométries S0 et T1 tandis que les liaisons métal-N changent légèrement (tableau 4). Les calculs UDFT et TD-DFT montrent que la liaison C = C du groupe butènenitrile est la liaison la plus affectée lors du passage de S0 à T1. En effet, elle augmente de  $\approx 0,08$  Å dans les deux

complexes de palladium et de  $\approx 0,07$  Å dans le complexe de platine (calculé avec TD-DFT).



**Figure (III-2) :** Géométries superposées S0 et T1 (UDFT) des complexes étudiés.

En revanche, les liaisons C-N des groupes imines des complexes étudiés diminuent significativement ( $\approx 0,02$  Å) en passant de S0 à T1. Pour étudier précisément les propriétés électroniques et orbitales de T1, nous avons calculé des orbitales naturelles sans restriction pour obtenir les orbitales naturelles à occupation unique SONOs de T1 optimisées avec UB3YP et des orbitales de transition naturelles pour obtenir des paires trou/électron de T1 optimisées avec TD-B3LYP. Comme le montre la figure (III-3), les paires SONO et les paires NTO donnent une distribution de densité électronique similaire délocalisée dans les orbitales du ligand. Les analyses géométriques et orbitales concordent et montrent que les premiers états excités triplets des trois complexes ont un caractère 3LLCT.



**Figure (III-3)** : Paires SONO (UB3LYP) et paires NTO (TD-B3LYP) du T1 optimisé.

### III-4 Spectres de phosphorescence :

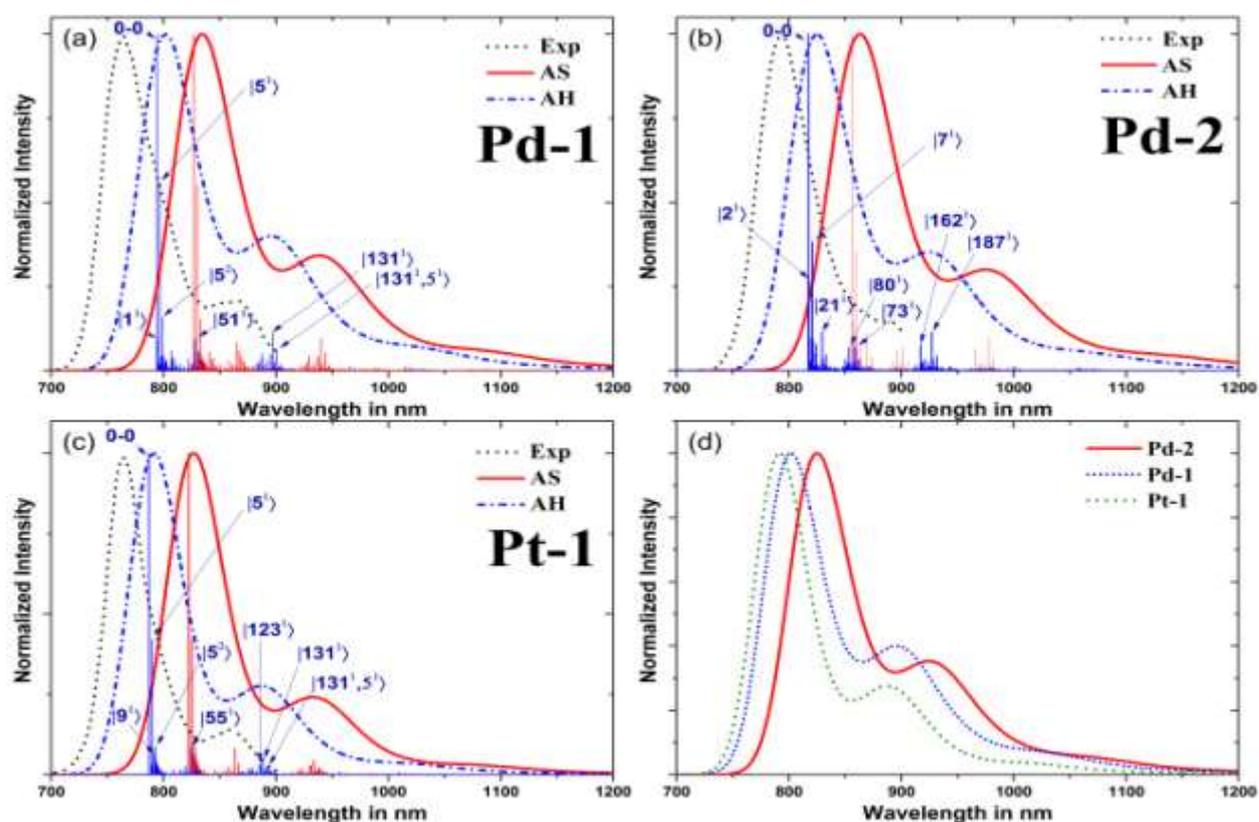
Pour calculer la longueur d'onde de phosphorescence ( $\lambda_{\max}$ ) des complexes étudiés, nous avons utilisé plusieurs méthodes (tableau III-5). Tout d'abord,  $\lambda_{\max}$  a été calculé au niveau UDFT selon les procédures  $\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$  et  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$ . Avec  $\Delta\text{SCF}^{\text{vert}}$ , l'énergie de transition verticale est supposée égale à la différence entre l'énergie de la géométrie T<sub>1</sub> optimisée et l'énergie singulet SCF au premier triplet de la géométrie optimisée. Dans la méthode  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$ , l'énergie de transition adiabatique est obtenue comme différence entre les énergies géométriques optimisées de T<sub>1</sub> et S<sub>0</sub>, des corrections d'énergie vibrationnelle du point zéro (ZPVE) ont également été ajoutées pour calculer la longueur d'onde 0-0. Deuxièmement, la longueur d'onde de phosphorescence a été calculée verticalement avec TD-DFT. Comme le montre le tableau III-5, les méthodes verticales surestiment significativement le  $\lambda_{\max}$  expérimental principalement TD-DFT, tandis que les méthodes adiabatiques sont plus précises.  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$  conduit à une longueur d'onde de transition T<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> décalée vers le rouge d'environ 30 nm (Pd-1), 22 nm (Pt-1) et 24 nm (Pd-2) avec respect de l'expérimentation. La longueur d'onde de transition 0-0 qui correspond à la différence entre le niveau de base vibratoire de l'ES et du GS ( $\nu_0^{\text{ES}} - \nu_0^{\text{GS}}$ ) est connue pour être plus appropriée que celle de  $\Delta\text{SCF}^{\text{adiab}}$  pour reproduire correctement l'expérience. Cependant, les corrections ZPVE décalent vers le bleu les maxima

d'absorption  $\Delta SCF^{vert}$  et augmentent donc le décalage par rapport aux maxima d'émission expérimentaux.

**Tableau (III-5) :** Longueurs d'onde de phosphorescence calculées et expérimentales ( $\lambda_{max}$ ) des complexes étudiés.

	Vertical		Adiabatic		Vibronic		Exp
	$\Delta SCF^{vert}$	TD	$\Delta SCF^{adiab}$	0-0	AH	AS	
Pd-1	917	1062	793(30)	827	800(37)	834(71)	763
					896	939	867
Pt-1	881	978	786(22)	822	791(27)	827(63)	764
					887	932	858
Pd-2	941	1088	816(24)	856	824(32)	863(71)	792
					925	975	893

Pour une analyse détaillée, le couplage vibronique a été pris en compte pour obtenir des informations précises sur les spectres d'émission à un photon (OPE). Le traitement vibronique est autorisé car les géométries S0 et T1 sont très similaires (Figure III-3). Les spectres de phosphorescence simulés des complexes étudiés obtenus avec les modèles AH et AS sont donnés à la figure III-4 avec les modèles expérimentaux.



**Figure (III-4):** Spectres de phosphorescence expérimentaux simulés des complexes étudiés. Spectres expérimentaux numérisés à partir de la réf [30]. Les calculs ont été effectués en présence du solvant toluène.

Une progression de spectre acceptable (> 96 %) a été obtenue pour tous les spectres de phosphorescence simulés et aucun mode normal n'a été retiré du calcul final. Pour les calculs AH, les modes normaux de T1 ont été extraits des calculs UDFT. Les modes normaux sélectionnés des trois complexes sont illustrés à la figure III-5 (Pd-2) et aux figures S2 et S3 (Pd-1 et Pt-1). Comme le montre la Figure III-4, les spectres simulés des complexes étudiés sont structurés, ils contiennent une bande faible et une bande intense comme les spectres expérimentaux dans le proche infrarouge. Les spectres AH et AS décalent vers le bleu les maxima observés des trois complexes. Le modèle AH est plus précis avec un décalage mineur ( $\leq 37$  nm) pour tous les complexes, tandis que AS donne un décalage bleu significatif allant jusqu'à (63-71 nm) (tableau III-5). Nous ne discuterons que les résultats obtenus avec le modèle FC/AH. La bande la plus intense des spectres OPE Pd-1 et Pt-1 est associée à la transition 0-0 et également au mode  $|5^1\rangle$  calculé à 43  $\text{cm}^{-1}$  (Pd-1) et 44  $\text{cm}^{-1}$  (Pt-1) de la ligne 0-0 qui correspond à la flexion dans le plan des groupes diéthylamino (Figure III-5 et III-6). On peut attribuer ces bandes

aux bandes intenses observées à 763 nm (Pd-1) 764 nm (Pt-1). Plusieurs transitions vibrationnelles proches de la longueur d'onde 0-0 contribuent également à cette bande intense à savoir le mode  $|5^2\rangle$ . La bande faible des spectres Pd-1 et Pt-1 à environ 886 nm est contribué avec le mode  $|131^1\rangle$  et la combinaison des deux modes 5 et 131 ( $|131^1|5^1\rangle$ ). Le mode 131 correspond à l'étirement C=C du groupement butènenitrile, à la flexion dans le plan (cisaillement) du groupe amino et aux déplacements des atomes d'hydrogène (Figure S2 et S3). La bande intense des spectres Pd-2 est associée à la transition 0-0 et aux deux modes vibrationnels  $|7^1\rangle$  et  $|1^1\rangle$ , le mode 7 correspond à la flexion des méthyles de la julolidine et à la torsion des azotes du butènenitrile. Le mode 1 implique une torsion hors du plan de la fraction du groupe julolidine. La bande faible des spectres Pd-2 est associée aux modes  $|162^1\rangle$  et  $|187^1\rangle$  qui correspondent à l'étirement C=C "dans le plan" du butènenitrile et au cisaillement du groupement amine. Le vecteur de décalage est un autre outil (implémenté dans VMS) permettant l'identification des modes normaux vibrationnels qui contribuent à la transition électronique T1-S0. Le vecteur de décalage représente le déplacement entre les géométries d'équilibre de l'état initial (T1) à l'état final (S0) de la transition électronique, exprimé en termes de gradient de l'état final projeté sur les modes normaux de l'état initial. Une représentation graphique des vecteurs de décalage des modes normaux 3N-6 des complexes étudiés est donnée à la figure III-7.

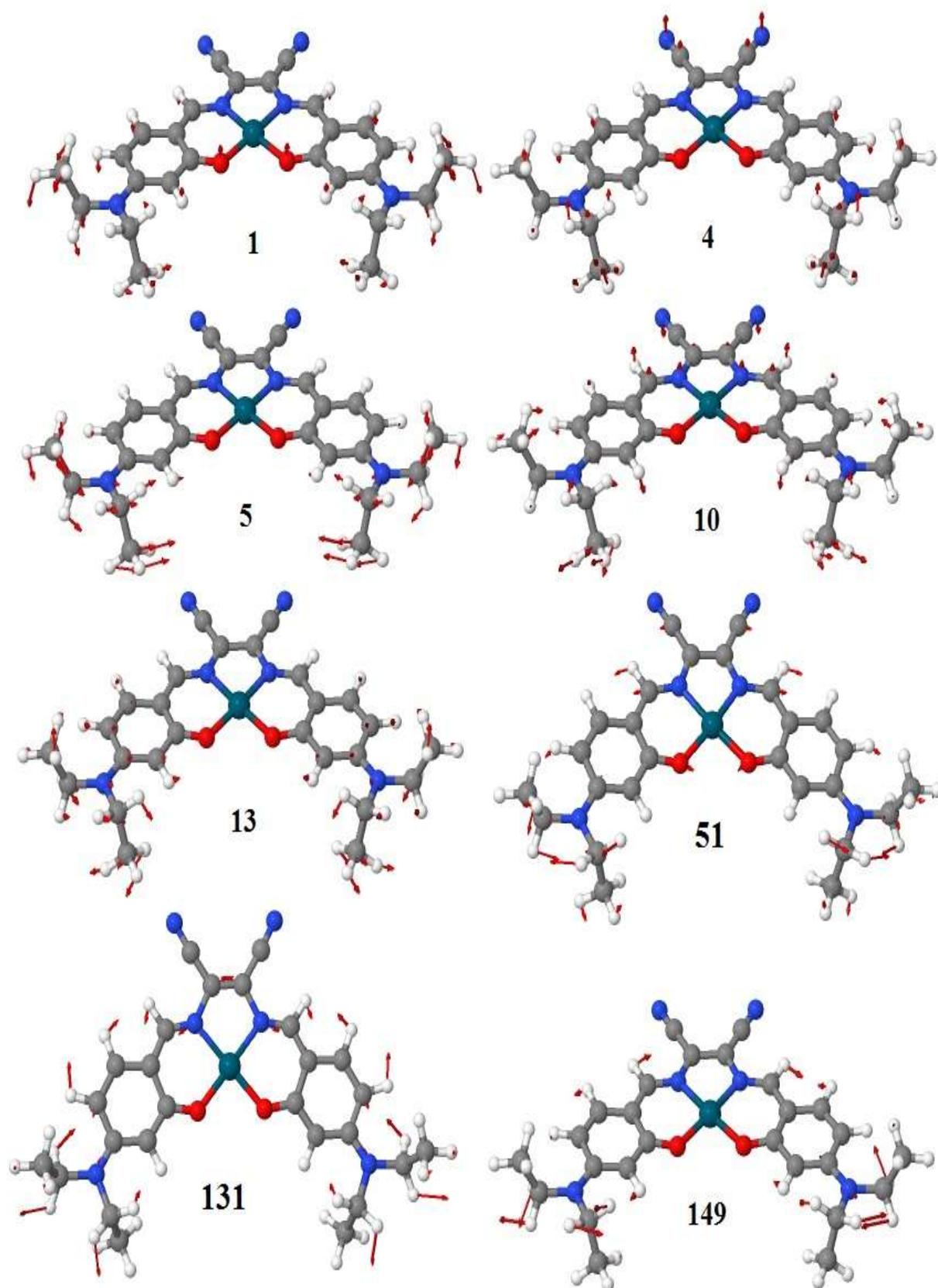


Figure (III-5): Modes normaux sélectionnés des complexes Pd-1.

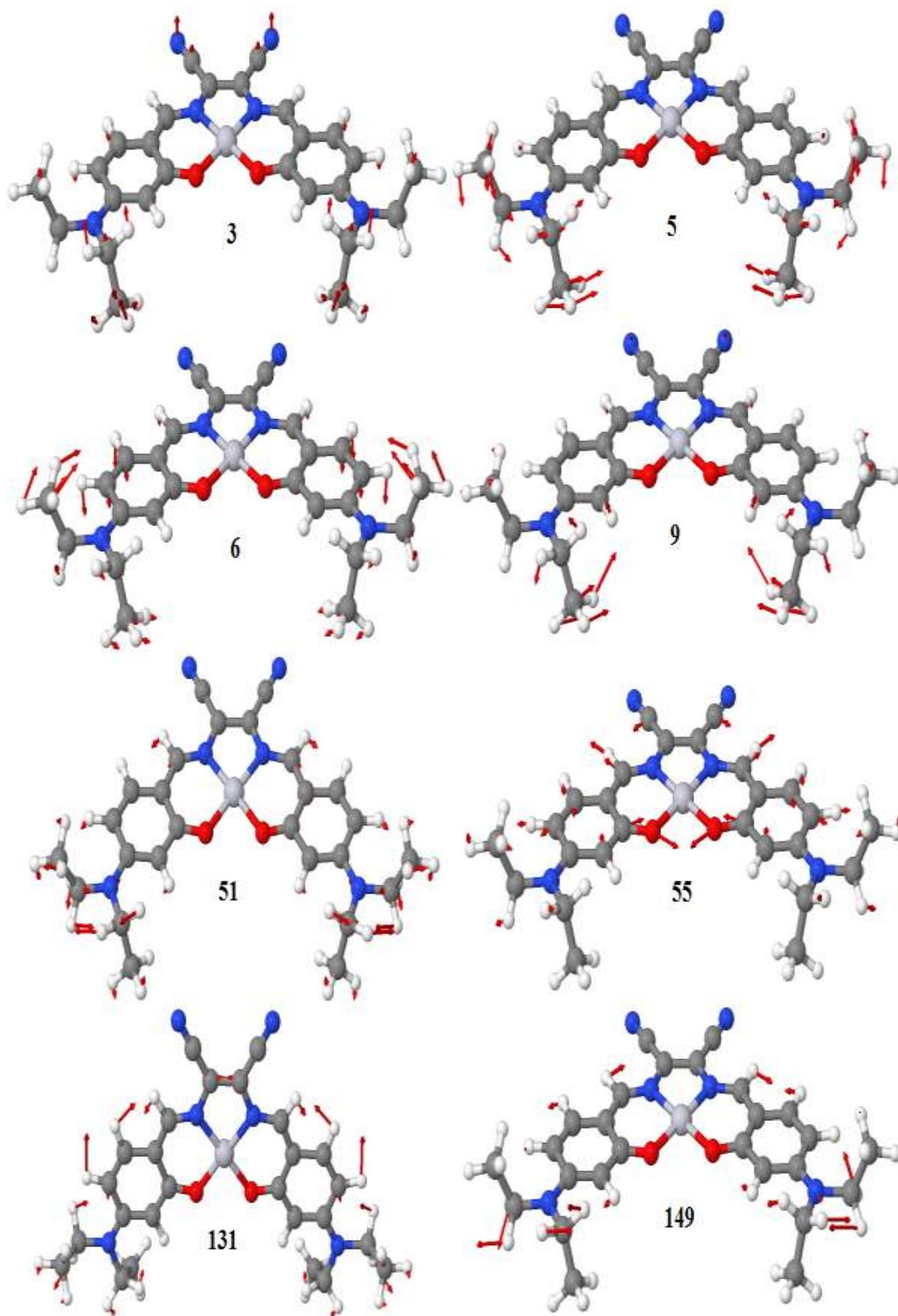


Figure (III-6): Modes normaux sélectionnés des complexes Pt-1

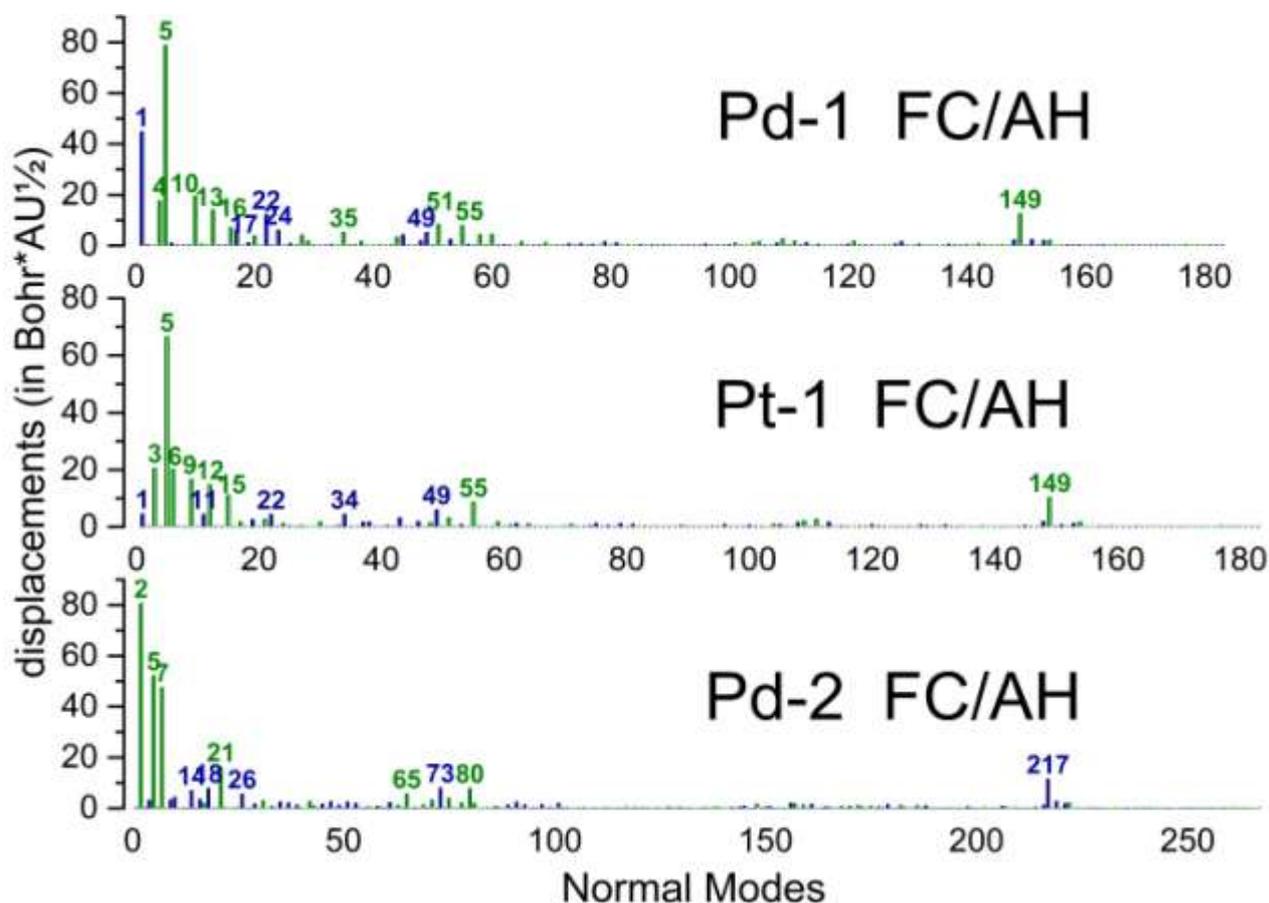


Figure III-7: Vecteurs de décalage des complexes étudiés.

### III-5 Conclusion:

Dans cette contribution, les propriétés structurales, électroniques et optiques des complexes Pd-1, Pt-1 et Pd-2 ont été étudiées en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. Les paramètres structuraux calculés de Pd-2 sont en accord raisonnable avec les paramètres expérimentaux. Les analyses WBI indiquent que les liaisons M-O et M-N des trois complexes étudiés ont un caractère covalent faible. Les spectres d'absorption simulés sont en accord avec les spectres expérimentaux. La bande intense observée et calculée dans la gamme jaune-orange des trois spectres complexes est attribuée à l'absorption S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> de caractère LLCT. Le remplacement du palladium par du platine et des groupements diéthylamino par des groupements julolidine décale le spectre vers le

rouge. Les structures géométriques calculées de S0 et T1 ne diffèrent pas significativement, la liaison C=C du groupe butenedinitrile est le paramètre le plus affecté. Les longueurs d'onde de phosphorescence obtenues avec les méthodes adiabatiques sont plus précises. Les spectres de phosphorescence simulés des complexes étudiés obtenus avec les modèles AH et AS décalent vers le bleu les maxima observés, le modèle AH s'accorde mieux. Les calculs de couplage vibronique montrent que plusieurs modes normaux proches de la longueur d'onde 0-0 contribuent à la bande intense des spectres de phosphorescence Pd-1, Pt-1 et Pd-2.

**Références bibliographiques**

- [1] Atkins A J, Talotta F, Freitag L, Boggio-Pasqua M and 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] Baryshnikov G, Minaev B and Ågren H, Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon, *Chemical Reviews* **117** (2017) 6500-6537. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00060>
- [3] Farouil L, Alary F, Bedel-Pereira E and Heully J-L, Revisiting the Vibrational and Optical Properties of P3HT: A Combined Experimental and Theoretical Study, *The Journal of Physical Chemistry A* **122** (2018) 6532-6545. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.8b03814>
- [4] Fumanal M, Vela S, Gattuso H, Monari A and Daniel C, Absorption Spectroscopy and Photophysics of a ReI -dppz Probe for DNA-Mediated Charge Transport, *Chemistry - A European Journal* **24** (2018) 14425-14435. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201801980>
- [5] Guillén-López A, Delesma C, Amador-Bedolla C, Robles M and Muñoz J, Electronic structure and nonlinear optical properties of organic photovoltaic systems with potential applications on solar cell devices: a DFT approach, *Theor. Chem. Acc.* **137** (2018) <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-018-2267-3>
- [6] Minaev B, Baryshnikov G and Agren H, Principles of phosphorescent organic light emitting devices, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 1719-1758. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cp53806k>
- [7] de Oliveira T C, de Lima J F, Colaço M V, Jesus L T, Freire R O and Marques L F, Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and CH<sub>3</sub>-disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence, *J. Lumin.* **194** (2018) 747-759. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>
- [8] Lee P-K, Law W H-T, Liu H-W and Lo K K-W, Luminescent Cyclometalated Iridium(III) Polypyridine Di-2-picolyamine Complexes: Synthesis, Photophysics, Electrochemistry, Cation Binding, Cellular Internalization, and Cytotoxic Activity, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 8570-8579. <http://dx.doi.org/10.1021/ic201153d>
- [9] Lo K K-W, Ng D C-M and Chung C-K, First Examples of Luminescent Cyclometalated Iridium(III) Complexes as Labeling Reagents for Biological Substrates, *Organometallics* **20** (2001) 4999-5001. <http://dx.doi.org/10.1021/om010652b>
- [10] Soupart A, Dixon I M, Alary F and Heully J-L, DFT rationalization of the room-temperature luminescence properties of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> and Ru(tpy)<sub>2</sub><sup>2+</sup>: 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>
- [11] Graf M, Gothe Y, Metzler-Nolte N and Sünkel K, Cyclometalated Iridium(III) and Rhodium(III) Complexes Containing Naphthyridine Ligands: Synthesis, Characterization and Biological Studies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **643** (2017) 306-310. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201600378>
- [12] Hierlinger C, Flint H V, Cordes D B, Slawin A M Z, Gibson E A, Jacquemin D, Guerschais V and Zysman-Colman E, A panchromatic, near infrared Ir(III) emitter bearing a tripodal C<sup>N</sup>C ligand as a dye for dye-sensitized solar cells, *Polyhedron* **140** (2018) 109-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.12.003>

- [13] Shin H Y, Jeong S, Kim S H and Hong J-I, Blue Phosphorescent Iridium Complexes with Fluorine-free Main Ligands for Efficient Organic Light-emitting Diodes, *Bull. Korean Chem. Soc.* **38** (2017) 830-837. <http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.11177>
- [14] Tablero C, The optical properties of CuPbSbS<sub>3</sub>-bournonite with photovoltaic applications, *Theor. Chem. Acc.* **135** (2016) <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-016-1890-0>
- [15] Wang Y, Bai F-Q, Ma X and 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>
- [16] Brahim H, Haddad B, Brahim S and 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>
- [17] Deaton J C, Chakraborty A, Czerwieńiec R, Yersin H and Castellano F N, Temperature dependence of photophysical properties of a dinuclear C<sup>N</sup>-cyclometalated Pt(II) complex with an intimate Pt–Pt contact. Zero-field splitting and sub-state decay rates of the lowest triplet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 25096-25104. <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp05213a>
- [18] Hadji D and 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>
- [180] Hadji D and 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>
- [19] Yun S-J, Jeon J, Jin S-H, Kang S K and Kim Y-I, Synthesis, Structure, and OLEDs Application of Cyclometalated Iridium(III) Complexes Utilizing Substituted 2-Phenylpyridine, *Bull. Korean Chem. Soc.* **38** (2017) 788-794. <http://dx.doi.org/10.1002/bkcs.11173>
- [20] Baryshnikov G V, Minaev B F and 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>
- [21] Brahim H, Haddad B, Boukabene M, Brahim S and Ariche B, Theoretical study of geometric structures and electronic absorption spectra of Iridium(III) complexes based on 2-phenyl-5-nitropyridyl with different ancillary ligands, *Computational and Theoretical Chemistry* **1101** (2017) 8-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.12.016>
- [22] Guelai A, Brahim H, Guendouzi A, Boumediene M and Brahim S, Structure, electronic properties, and NBO and TD-DFT analyses of nickel(II), zinc(II), and palladium(II) complexes based on Schiff-base ligands, *J. Mol. Model.* **24** (2018) <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-018-3839-9>
- [23] Latouche C, Skouteris D, Palazzetti F and Barone V, TD-DFT Benchmark on Inorganic Pt(II) and Ir(III) Complexes, *Journal of Chemical Theory and Computation* **11** (2015) 3281-3289. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00257>
- [24] Minaev B F, Minaeva V A, Baryshnikov G V, Girtu M A and Agren H, Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on ruthenium(II) and iridium(III) complexes, *Russ. J. Appl. Chem.* **82** (2009) 1211-1221. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427209070106>
- [25] Baryshnikov G V, Sunchugashev D A, Valiev R R, Minaev B F and Ågren H, Vibronic absorption spectra 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>
- [26] Baryshnikov G V, Valiev R R, Karaush N N, Minaeva V A, Sinelnikov A N, Pedersen S K, Pittelkow M, Minaev B F and Ågren H, Benzoannelated aza-, oxa- and azaoxa[8]circulenes as promising blue organic emitters, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** (2016) 28040-28051.  
<http://dx.doi.org/10.1039/c6cp03060b>
- [27] Karaush N N, Valiev R R, Baryshnikov G V, Minaev B F and Ågren H, DFT simulation of the heteroannelated octatetraenes vibronic spectra with the Franck–Condon and Herzberg–Teller approaches including Duschinsky effect, *Chem. Phys.* **459** (2015) 65-71.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.003>
- [28] Massuyeau F, Faulques E and Latouche C, New Insights To Simulate the Luminescence Properties of Pt(II) Complexes Using Quantum Calculations, *Journal of Chemical Theory and Computation* **13** (2017) 1748-1755. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00103>
- [29] Vazart F, Latouche C, Bloino J and 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>
- [30] Borisov S M, Saf R, Fischer R and 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>
- [31] 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>
- [32] Hohenberg P and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864-B871. <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.136.b864>
- [33] Binning R C and Curtiss L A, Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr, *J Comput Chem* **11** (1990) 1206-1216. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540111013>
- [34] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R and Pople J A, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *Journal of Chemical Physics* **72** (1980) 650. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438955>
- [35] McLean A D and Chandler G S, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18, *Journal of Chemical Physics* **72** (1980) 5639.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.438980>
- [36] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *Journal of Chemical Physics* **82** (1985) 270.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.448799>
- [37] Hay P J and Wadt W R, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *Journal of Chemical Physics* **82** (1985) 299. <http://dx.doi.org/10.1063/1.448975>
- [38] Cancès E, Mennucci B and Tomasi J, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *Journal of Chemical Physics* **107** (1997) 3032. <http://dx.doi.org/10.1063/1.474659>
- [39] Cossi M, Barone V, Mennucci B and Tomasi J, Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model, *Chem. Phys. Lett.* **286** (1998) 253-260.  
[http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00106-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00106-7)

- [40] Wiberg K B, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane, *Tetrahedron* **24** (1968) 1083-1096. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88057-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3)
- [41] Foster J P and Weinhold F, Natural hybrid orbitals, *Journal of the American Chemical Society* **102** (1980) 7211-7218. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00544a007>
- [42] Reed A E and Weinhold F, Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *The Journal of Chemical Physics* **78** (1983) 4066-4073. <http://dx.doi.org/10.1063/1.445134>
- [43] Reed A E and Weinhold F, Natural localized molecular orbitals, *The Journal of Chemical Physics* **83** (1985) 1736-1740. <http://dx.doi.org/10.1063/1.449360>
- [44] Reed A E, Weinstock R B and Weinhold F, Natural population analysis, *The Journal of Chemical Physics* **83** (1985) 735-746. <http://dx.doi.org/10.1063/1.449486>
- [45] Martin R L, Natural transition orbitals, *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 4775-4777. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1558471>
- [46] Allouche A-R, Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares, *J. Comput. Chem.* **32** (2010) 174-182. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21600>
- [47] Licari D, Baiardi A, Biczysko M, Egidi F, Latouche C and Barone V, Implementation of a graphical user interface for the virtual multifrequency spectrometer: The VMS-Draw tool, *J. Comput. Chem.* **36** (2014) 321-334. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23785>
- [48] 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)
- [49] Glendenning E D, Badenhop J K, Reed A E, Carpenter J E, Bohmaann J A, Morales C M and Weinhold F, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, USA (2001)
- [50] Hanwell M D, Curtis D E, Lonie D C, Vandermeersch T, Zurek E and Hutchison G R, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminform.* **4** (2012) 17. <http://dx.doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>